



Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi

Perrine Maillet

► To cite this version:

Perrine Maillet. Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . tel-00584846

HAL Id: tel-00584846

<https://theses.hal.science/tel-00584846>

Submitted on 11 Apr 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux
(Ecole doctorale 397)

Présentée par

Mlle Perrine Maillet

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi

soutenue le 08 octobre 2010

devant le jury composé de :

Philippe Barboux Président de jury

Marianne Impéror & Laurent Michot Rapporteurs

Olivier Poncelet Examineur & Jérôme Rose Invité

Olivier Spalla Directeur de thèse & Antoine Thill Encadrant CEA

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Commissariat à l’Energie Atomique au sein du Laboratoire Interdisciplinaire sur l’Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (DSM/IRAMIS/SIS2M/LIONS). Je tiens ici à remercier Messieurs Eric Eliot, chef de service, et Jean Daillant, chef de laboratoire, pour avoir soutenu ma candidature en thèse et m’avoir accueillie pendant ces trois années au laboratoire.

Un grand merci à Marianne Impérator, Chercheur au Laboratoire de Physique du Solide d’Orsay et à Laurent Michot, Directeur de Recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy, pour avoir consacré une partie de leur précieux temps pour rapporter cette thèse. Merci également à Philippe Barbour, Professeur au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, pour avoir accepté de présider le jury ainsi qu’à Olivier Poncelet, chercheur au CEA et à Jérôme Rose, Directeur de Recherche au Centre Européen de Recherche et d’Enseignement pour les Géosciences et l’Environnement, pour y avoir pris part.

Je remercie mon directeur de thèse Olivier Spalla, Ingénieur au CEA Saclay, pour m’avoir encadrée pendant ces trois années, me laissant une grande liberté au quotidien mais sachant prendre le relais quand nécessaire, surtout en fin de rédaction en pleine période de congés estivaux.

Cet encadrement était également assuré par Antoine Thill, Ingénieur au CEA Saclay, à qui j’adresse mes remerciements. Sa pointe de folie est une source intarissable d’idées précieuses pour avancer au quotidien et son engouement pour toutes les idées que j’ai pu proposer auront entretenu ma motivation, même lorsque l’impasse scientifique semblait impossible à surmonter.

Deux encadrants très différents dans leur manière de travailler et d’être, mais finalement très complémentaires.

J’ai eu la chance de travailler en partenariat étroit avec plusieurs équipes que je tiens maintenant à remercier. Eric Larquet, Ingénieur de Recherche à l’Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de Paris, a eu la gentillesse de s’intéresser à mes nanotubes. Cette curiosité un peu éloignée de ses habitudes de biologiste, couplée à sa grande compétence en microscopie, auront permis la réalisation d’un nombre d’images conséquent d’une très grande qualité, révélant la structure double-paroi de certains tubes et permettant ainsi de faire un bond en avant sur la progression de mon travail. En cela, je ne le remercierai jamais assez. Il m’a également été d’un grand soutien et partager avec lui pendant les longues séances de microscopie a été un réel plaisir.

Un grand merci à Pascale Launois, Directeur de Recherche, et à Julien Cambedouzou, Maître de Conférences au Laboratoire de Physique des Solides d’Orsay, pour leur travail en diffusion des rayons X aux grands angles. Il paraît d’ailleurs qu’à la vue des courbes de diffusion, il est évident qu’il

s'agit de double-parois... Je soulignerai en particulier leur dynamisme et leur grande disponibilité, toujours prêts à répondre à mes questions ou à m'aider à résoudre mes problèmes expérimentaux. Merci également à Pascale pour ses nombreuses questions toujours pertinentes et pour sa relecture spontanée des chapitres de mon manuscrit.

Mes nanotubes auront voyagé jusque Nancy, et je tiens à remercier Manuel Pelletier, Ingénieur de Recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie, ainsi que Laurent Michot, pour s'y être intéressé. Plus que la caractérisation des tubes, les deux jours passés en leur compagnie m'ont beaucoup apporté, tant au point de vue scientifique qu'humain. Un merci particulier à Laurent pour m'avoir redonné confiance en mon sujet et en moi-même.

L'approche expérimentale a souvent été complétée d'une approche théorique, qui n'aurait pas été possible sans le travail et la compétence de Luc Belloni, Ingénieur au CEA Saclay. Il a adapté ses programmes existants pour qu'ils deviennent compatibles avec mes nanotubes, permettant la description des interactions électrostatiques et intertubes au sein des solutions d'imogolites. Je tiens particulièrement à le remercier pour sa pédagogie, avec lui tout semble facile, même la physique théorique.

Je remercie tous ceux qui ont apporté leur contribution à ce projet de thèse : Clarisse Mariet pour le temps qu'elle a consacré à l'analyse de mes échantillons malgré les résultats peu encourageants, Olivier Taché pour sa compétence, sa disponibilité et sa gentillesse lors de mes nombreuses questions portant sur le montage de diffusion des rayons X ou autres, Elodie Collard pour sa disponibilité au quotidien.

Je tiens à remercier toute l'équipe du LIONS, dont je ne pourrais citer tous les membres ici. Leur présence et leur soutien au quotidien a contribué à l'accomplissement de cette thèse. Merci également à Stéphanie et Michèle pour les nombreuses questions administratives auxquelles elles ont toujours répondu.

Enfin, il est toujours plus agréable (et souvent plus efficace) d'évoluer en bonne compagnie. C'est pourquoi il me semble important d'adresser un remerciement particulier à toutes les personnes qui m'ont accompagnée, d'un point de vue non scientifique : Sarah, dont l'amitié m'a été très précieuse, Ophélie, qui m'a pris sous son aile dès mon arrivée au laboratoire et que je revois toujours avec autant de plaisir, Fabien, dont les imitations et les échanges me manquent, Youlia, Mathilde, Céline, Linda et Elodie qui m'ont rapidement intégrée, Carole, Olivier, ainsi que tous les autres permanents et non-permanents qui ont croisé ma route et dont la liste serait trop longue pour la dresser sans avoir peur d'en oublier.

Mon dernier et non moins important merci ira à Jérémy qui m'a accompagnée pendant toute cette période et m'a permis d'arriver au bout de ce projet parsemé d'obstacles, supportant mes sautes d'humeur et toujours présent quand j'en avais besoin.

Plan de la thèse

Introduction	5
Chapitre 1 : Nanotubes inorganiques et imogolites	8
1.1 Introduction aux nanotubes.....	11
1.2 Présentation des Imogolites	13
1.3 Modes de synthèse de l'imogolite	14
1.4 Caractérisation des imogolites.....	17
1.5 Mécanisme de formation et mode de croissance des imogolites	25
1.6 Applications des imogolites et allophanes.....	31
1.7 Conclusions et objectifs de la thèse	35
1.8 Bibliographie	37
Chapitre 2 : Acquisition et traitement des données expérimentales	41
2.1 Introduction	44
2.2 Synthèse des Ge-imogolites.....	44
2.3 Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	47
2.4 Cryo-microscopie électronique en transmission	57
2.5 Microscopie à force atomique	64
2.6 Bibliographie	70
Chapitre 3 : Structure des tubes de Ge-imogolites	71
3.1 Introduction	73
3.2 Les Ge-imogolites : une structure mal connue	73
3.3 Caractérisation couplée SAXS et Cryo-TEM	87
3.4 Structure locale des tubes.....	93
3.5 Mesure directe de la longueur des tubes	102

Chapitre 4 : Croissance des imogolites **112**

4.1	Introduction	114
4.2	Caractérisation des proto-imogolites	114
4.3	Suivi <i>in situ</i> de la croissance des nanotubes d'imogolite	122
4.4	Modélisation de la cinétique de croissance des imogolites	135
4.5	Cinétique à long terme et vieillissement	143
4.6	Conclusions	148
4.7	Bibliographie	150

Chapitre 5 : Contrôle physico-chimique de la structure des tubes **151**

5.1	Introduction	153
5.2	Charge des tubes de Ge-imogolite	153
5.3	Interactions électrostatiques entre les plans d'imogolite	158
5.4	Contrôle physico-chimique de la structure.....	167
5.5	Conclusions	178
5.6	Bibliographie	179

Chapitre 6 : Organisation des imogolites **180**

6.1	Introduction	182
6.2	Etude des interactions en solutions semi diluées	182
6.3	Organisation sous l'effet de la concentration.....	190
6.4	Séchage contrôlé.....	204
6.5	Conclusions	207
6.6	Bibliographie	209

Conclusion **210****Annexes** **212**

Introduction

Depuis le discours visionnaire de Richard Feynman à la Société Américaine de physique en 1959, l'attrait pour les nanomatériaux n'a cessé de croître. Ces matériaux, présentant par définition au moins une dimension nanométrique, c'est-à-dire d'un milliardième de mètre, promettaient de présenter nombre de propriétés innovantes et jamais rencontrées sur les matériaux plus classiques, utilisés jusqu'alors. A cette échelle, il devient possible de créer des matériaux dont la surface joue un rôle plus important que le volume, capables de différencier une molécule d'une autre, ou encore assemblables en matériaux extrêmement solides pour un poids minime. De nombreuses études ont été menées sur les nanoparticules et leurs applications afin de mieux comprendre et prédire leurs comportements.

C'est dans cette optique de développement de matériaux que s'inscrit ce travail de thèse. Plus particulièrement, notre objectif est d'étudier l'organisation tridimensionnelle de nanoparticules anisotropes, typiquement des nanotubes ou des bâtonnets, lorsqu'elles sont par exemple confinées au sein de microgouttes. La compréhension et la maîtrise de cette organisation présente deux intérêts majeurs : le premier, dans une optique applicative, serait de fabriquer des matériaux mésoporeux à base de nanoparticules judicieusement choisies, afin de développer certaines de leurs propriétés. Par exemple, ce type de matériaux poreux est particulièrement intéressant de par leurs propriétés en adsorption sélective : les zéolithes, matériaux microporeux dont les pores peuvent faire de 4\AA à plus de 100\AA , sont ainsi utilisées dans les procédés de raffinement du pétrole. Le contrôle des différents niveaux de porosité (micro, méso et macro) permet alors de maîtriser les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Le second intérêt de ce travail est, dans une optique plus fondamentale, de mieux comprendre l'effet des différentes forces (capillaires, électrostatiques par exemple) sur la manière dont vont s'organiser des nanoparticules anisotropes. Ce travail a déjà été effectué sur des billes, mais l'ajout de la dimension anisotrope est susceptible de modifier fortement les comportements rencontrés. En effet, les phénomènes de diffusion ou de capillarité deviennent alors dépendants de la direction considérée, et peuvent éventuellement favoriser un alignement particulier des nanoparticules.

Un tel travail se décompose en deux points : premièrement, il est nécessaire d'identifier un système qui servira dans un second temps de briques élémentaires pour la fabrication du mésoporeux. Dans notre cas, il nous faut donc trouver une nanoparticule anisotrope, facile à synthétiser en quantités importantes, et de préférence avec une grande monodispersité. Ce dernier point est important afin de contrôler la porosité du matériau final : cette porosité sera d'autant plus régulière que les dimensions des nanoparticules (diamètre et longueur) sont faiblement polydisperses. Après quelques premiers essais sur des bâtonnets de rutile TiO_2 , qui ne présentaient pas la monodispersité recherchée, notre choix s'est porté sur des analogues d'imogolites à base de germanium. Ces nanotubes présentent en effet les deux qualités recherchées : facilité de production et monodispersité en diamètre. Cependant, malgré l'ancienneté de leur découverte (1972 pour la première mise en évidence, 1977 pour la première synthèse), la structure de ces nanotubes est encore aujourd'hui mal connue. Peu de données expérimentales sont disponibles, et bien que la communauté scientifique se soit accordée sur une structure cristallographique décrite en 1972 par Cradwick, il reste des incertitudes à lever. En particulier, la plupart des caractérisations ont été effectuées sur les imogolites au silicium et non sur leurs analogues au germanium. Avant de passer à la seconde étape d'organisation, il est donc nécessaire de préciser la structure de ces imogolites au germanium.

Après un premier chapitre bibliographique présentant l'état de l'art sur les imogolites silicium et germanium, en particulier ce qui est à l'heure actuelle connu sur leur structure et leur mode de croissance, suivi d'un deuxième chapitre décrivant les principaux protocoles expérimentaux utilisés au cours de la thèse, notre étude se divisera en quatre points :

Nous étudierons tout d'abord dans le chapitre trois la structure des imogolites au germanium grâce à l'utilisation de différentes techniques de caractérisation classiques pour les imogolites (infrarouge, diffraction des rayons X par exemple) et à l'emploi d'autres techniques plus originales, dont la diffusion centrale des rayons X et la cryo-microscopie électronique en transmission. L'objectif de ce chapitre est d'acquérir des données sur les imogolites au germanium, données absentes dans la littérature, et de confronter ces données avec la structure adoptée pour les imogolites. En effet, même si il s'agit d'une structure proposée pour les imogolites au silicium, les quelques études sur les analogues au germanium tendent à montrer que les différences sont minimes, et il est possible de construire de la même manière une structure très semblable pour les imogolites au germanium, uniquement en adaptant légèrement les distances interatomiques. Nous verrons ainsi si cette structure reste cohérente après l'acquisition de données plus précises et plus variées.

Une fois la structure des imogolites au germanium précisée, nous étudierons dans le chapitre quatre la croissance des nanotubes. La manière dont les tubes se forment est en effet un point jusqu'alors peu étudié et qui plus est controversé. De plus, il est intéressant de mieux comprendre la nucléation et la croissance de ces tubes d'une part pour le contrôle de leur structure finale et d'autre part dans le but d'expliquer certaines observations expérimentales récurrentes dans les synthèses des imogolites (influence du pH, de la température, des réactifs utilisés). Pour cela, nous commencerons par la détermination de la structure des précurseurs de synthèse, puis nous verrons comment peut se faire la formation des tubes à partir de ces précurseurs. Pour cela, nous ferons appel à des techniques de suivi *in situ* de la croissance des tubes et proposerons un modèle de cinétique de croissance afin de mieux comprendre ces données. L'objectif est alors de comprendre la croissance des nanotubes de Ge-imogolite pour mieux maîtriser leur structure finale.

C'est dans le chapitre cinq que sera réellement abordée la maîtrise de la structure des nanotubes grâce à l'étude des charges des tubes et des différentes forces en présence au sein du milieu réactionnel. La densité surfacique de charges est importante sur les parois internes et externes des imogolites et plusieurs effets sont susceptibles de s'établir et de rentrer en concurrence. Dans le cas des doubles murs, l'énergie électrostatique attractive entre les tubes est par exemple en compétition avec l'augmentation de l'énergie mécanique due à la déformation des deux tubes par rapport à la courbure spontanée du simple tube. Dans ce chapitre, nous étudierons d'abord les différents sites chargés présents au sein des nanotubes d'imogolite grâce à une approche de type modèle MUSIC, puis nous verrons comment ces charges peuvent influencer la structure tubulaire finale. Cette approche théorique sera ensuite complétée par une approche expérimentale visant à maîtriser tous les aspects de la synthèse des nanotubes d'imogolites et ainsi à contrôler leur structure et dimensions finales, toujours dans l'idée par la suite de pouvoir les utiliser comme briques élémentaires pour matériau mésoporeux.

La structuration et l'organisation des nanotubes d'imogolites seront enfin abordées dans le sixième et dernier chapitre. Pour cela, nous testerons tout d'abord la capacité de ces nanotubes à s'auto-organiser en conditions de forte concentration et nous verrons comment caractériser cette organisation (ordre cristallographique, distances intertubes par exemple). L'objectif final de ce chapitre et de la thèse étant la fabrication de matériaux nanostructurés, nous finirons par quelques résultats préliminaires sur la fabrication de films minces et de grains poreux à partir de Ge-imogolites.

Chapitre 1

Nanotubes inorganiques et imogolites

Table des matières

1.1	Introduction aux nanotubes	11
1.1.1	L'émergence des nanomatériaux	11
1.1.2	L'apport particulier des matériaux tubulaires.....	11
1.2	Présentation des Imogolites.....	13
1.2.1	Un nanotube d'origine naturelle	13
1.2.2	Structure cristallographique des imogolites	13
1.3	Modes de synthèse de l'imogolite	14
1.3.1	Synthèse des imogolites, premiers nanotubes synthétisés	14
1.3.2	Synthèse d'analogues structuraux aux imogolites	16
1.3.2.1	Les imogolites à base de germanium	16
1.3.2.2	Synthèse d'analogues d'imogolites en concentration élevée.....	17
1.4	Caractérisation des imogolites	17
1.4.1	Mise en évidence d'une structure tubulaire	18
1.4.2	Mise en évidence d'une structure de type imogolite	19
1.4.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19
1.4.2.2	Environnement local du silicium en résonance magnétique nucléaire	20
1.4.2.3	Caractérisation des groupements hydroxyles par analyse thermique.....	21
1.4.2.4	Composition chimique et rapport Al/Si.....	21
1.4.3	Morphologie des imogolites.....	22
1.4.3.1	Mesure du diamètre des tubes par diffraction de rayons X	22
1.4.3.2	Mesure de la longueur des tubes.....	23
1.4.3.3	Des nanotubes hautement monodisperses en diamètre.....	23
1.4.4	Des méthodes complémentaires pour une caractérisation détaillée	25
1.5	Mécanisme de formation et mode de croissance des imogolites.....	25
1.5.1	Un mécanisme complexe de polymérisation	25
1.5.2	Contrôle thermodynamique du mécanisme et structure des précurseurs.....	26
1.5.3	Suivi de la croissance par microscopie électronique.....	27
1.5.4	Mécanisme de repliement du feuillet de gibbsite.	29
1.5.5	Charge des tubes d'imogolite.....	30
1.6	Applications des imogolites et allophanes.....	31
1.6.1	Matériaux nanostructurés à base d'imogolites.....	31
1.6.2	Organisation en deux dimensions	32

1.6.3	Organisation en trois dimensions avec interface	33
1.7	Conclusions et objectifs de la thèse	35
1.8	Bibliographie.....	37

1.1 Introduction aux nanotubes

1.1.1 L'émergence des nanomatériaux

Le domaine du nano est pour la première fois évoquée par Richard Feynman dans son discours donné à la Société Américaine de Physique. Il parle de l'infiniment petit comme un domaine de recherche inexploré et sur lequel on ne connaît pas grand-chose. Appuyé par le développement de deux technologies permettant d'aller explorer l'infiniment petit, la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique, le développement des nanosciences peut commencer.

Par définition, les nanotechnologies et nanosciences consistent en la fabrication et l'étude de la matière à l'échelle du nanomètre. A cette échelle, la matière présente des propriétés particulières telles que les propriétés quantiques, mais également des effets de surface, de volume ou de bord. A l'échelle nanoscopique, le rapport entre les différences forces d'interaction change et les forces de surface, qui varient avec le carré de la longueur caractéristique de l'objet, deviennent prépondérantes face aux forces d'inertie qui elles varient avec le cube de cette même longueur. Ceci ouvre l'horizon à des comportements différents pour un même matériau, tant d'un point de vue électrique (effet semi-conducteur) que mécanique, optique ou chimique (catalyse).

Face à une grande variété d'applications potentielles, les nanosciences se sont rapidement développées. Pour cela, il a fallu développer de nouveaux matériaux, apprendre à les synthétiser et à en contrôler les caractéristiques et propriétés. En 2007 un rapport révélait que plus de 500 produits de consommation sont basés sur les nanotechnologies, et ce majoritairement dans le domaine de la santé, du sport, mais également l'électronique et l'informatique. Ces produits de consommation contiennent des nanoparticules d'origine variée : dioxyde de titane dans les crèmes solaires et peintures, fer dans l'emballage alimentaire, oxyde de cérium dans les carburants. Suite à cet engouement s'est logiquement posée la question de la toxicité de ces nanoparticules, question encore d'actualité aujourd'hui.

1.1.2 L'apport particulier des matériaux tubulaires

La forme des nanoparticules est une caractéristique primordiale pour le contrôle des effets de surface et de bord. Ainsi, une nanoparticule sphérique n'aura pas le même rapport surface/volume qu'une nanoparticule cylindrique de même volume, et n'aura par conséquent par les mêmes propriétés. Cette notion de surface spécifique est particulièrement importante dès lors que l'on cherche à augmenter la réactivité des nanoparticules. C'est dans ce but que se sont développés les nanotubes.

Dès 1930, Linus Pauling expliquait comment il était possible que certaines structures aient une tendance naturelle à se courber (Pauling, 1930). Cependant, malgré la mise en évidence de structures tubulaires dans différents milieux naturels, ce n'est qu'en 1977 qu'apparaissent les premiers nanotubes inorganiques synthétiques avec la synthèse d'aluminosilicates tubulaires par Farmer (Farmer, et al., 1977). Il faudra ensuite attendre 1992 avec la description de la synthèse du disulfide de tungstène WS_2 par Tenne et al (Tenne, et al., 1992) pour que les nanotubes inorganiques

se développent réellement. Dès lors, de nouvelles synthèses ont été décrites pour d'autres types de matériaux, comme pour l'oxyde de vanadium ou les oxydes de manganèse.

Le plus célèbre des nanotubes reste aujourd'hui le nanotube de carbone (Figure 1), qui depuis sa première mise en évidence en 1952 par Radushkevitch et Lukyanovitch (Bykov, et al., 1952) a fait l'objet d'un développement exponentiel. Ses applications couvrent de nombreux domaines, parmi lesquels :

- le textile : tissus nouvelle génération ayant un comportement particulier vis-à-vis de l'eau par exemple
- la médecine : les nanotubes de carbone sont d'excellents candidats à la synthèse de muscles artificiels
- le bâtiment
- le génie civil : ils pourraient remplacer l'acier dans les structures des ponts
- l'énergie : stockage de l'hydrogène par exemple
- l'environnement : purification par filtration de l'air ou de l'eau

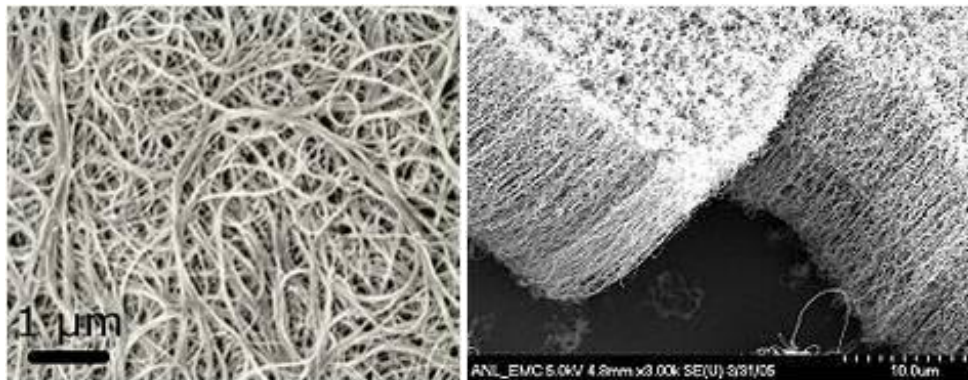


Figure 1: Nanotubes de carbone observés en microscopie électronique à transmission.

Cependant, les nanotubes de carbone présentent certains inconvénients : leurs synthèses se font toutes dans des conditions extrêmes peu respectueuses de l'environnement (haute température, ablation par arc électrique ou laser, ou encore par voie chimique CVD), les tubes sont très hydrophobes ce qui les rend complexes à fonctionnaliser ou même simplement à séparer, purifier ou disperser. C'est à ce niveau que le développement d'autres types de nanotubes tels que les nanotubes inorganiques devient intéressant.

Actuellement, les principaux nanotubes inorganiques synthétiques sont la borazine (nitrure de bore) qui est susceptible de former des analogues aux fullerènes et aux nanotubes de carbone, mais également le dioxyde de titane (TiO_2 dans sa forme rutile), le disulfide de tungstène WS_2 , le disulfide de molybdène MoS_2 , ou encore des nanotubes de cuivre, bismuth ou silice (Figure 2). Au sein de cette grande famille des nanotubes, on peut également citer différents matériaux d'origine naturelle, parmi lesquels les imogolites dont l'étude fera l'objet de ce travail. Notre choix s'est porté sur ce matériau en raison de certaines qualités qui seront détaillées par la suite.

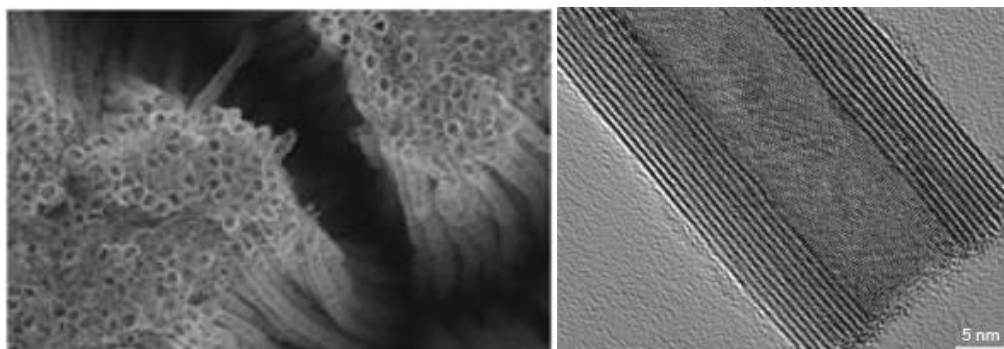


Figure 2: fibres de TiO_2 (gauche) et nanotubes de WS_2 (droite) (Tenne, et al., 1992)

1.2 Présentation des Imogolites

1.2.1 Un nanotube d'origine naturelle

L'imogolite a été pour la première fois observée en 1962 par une équipe japonaise travaillant sur un dépôt d'argile extrait du sol de la région qui par la suite lui donna son nom, l'Imogo. Sa structure fibreuse, mise en évidence par la présence de halos de diffraction en micro-diffraction électronique, contrastait alors avec les structures amorphes des autres aluminosilicates appelés allophanes. L'espèce minérale « imogolite » a été reconnue en 1970 par l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles)

1.2.2 Structure cristallographique des imogolites

Contrairement aux allophanes, plutôt sphériques, les imogolites ont d'abord été décrits comme un matériau fibreux de diamètre 1-3nm (Wada et Yoshinaga, 1969), puis comme un matériau tubulaire. Leur diamètre, déterminé grâce à la microscopie électronique, vaut 1.7-2.1nm (Wada 1970, Yoshinaga 1968). L'utilisation de la diffraction électronique et de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de compléter cette caractérisation. Il s'avère ainsi que les tubes présentent une période de répétition de long de l'axe z de 8.4Å (Russel 1969, Wada et Yoshinaga 1969).

En se basant sur ces premières caractérisations complétées par l'analyse poussée de clichés de diffraction, Cradwick a été le premier à proposer une structure précise pour les tubes d'imogolites (Figure 3). Celle-ci consiste en un feuillet de gibbsite sur lequel sont adsorbés des tétraèdres de silicate, les amenant à se courber, jusqu'à un rayon de courbure dont la valeur est imposée par les distances Al-O-Si. Cette structure confère à l'imogolite la formule brute $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, formule proche de la composition proposée par Wada et Yoshinaga en 1969.

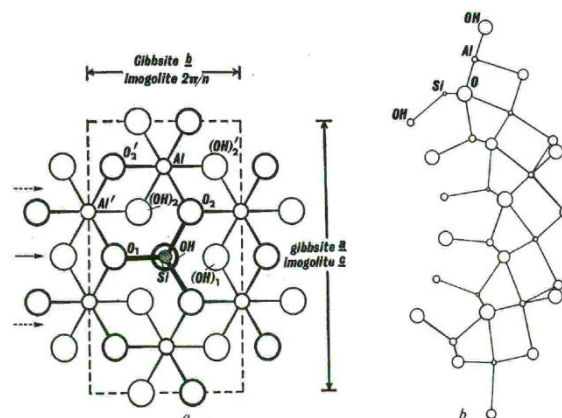


Figure 3: Structure proposée par Cradwick basée sur un feuillet de gibbsite recourbé

Il ne peut cependant définir précisément le nombre d'atomes d'Al formant l'anneau élémentaire. En effet, les observations expérimentales lui permettent d'attribuer l'appartenance de la structure au groupe de symétrie de type C_{nh} , mais ne lui donnent pas la valeur exacte de n . En particulier les deux structures C_{20h} et C_{22h} semblent convenir. Bien que des analyses complémentaires à partir d'isothermes d'adsorption lui permettent d'avoir une évaluation du volume poreux des tubes (Wada, et al., 1972), la précision ne lui permet pas d'exclure une structure par rapport à l'autre. Si la structure est précisément décrite, il subsiste un degré de liberté quant au nombre d'atomes le long de la circonférence, et donc quant au diamètre des tubes.

Cette structure est aujourd'hui celle communément adoptée pour l'imogolite silicium.

1.3 Modes de synthèse de l'imogolite

1.3.1 Synthèse des imogolites, premiers nanotubes synthétisés

La synthèse des imogolites est décrite pour la première fois par Farmer en 1977, bien avant les autres synthèses de nanotubes inorganiques. En se basant sur les conditions de synthèse de la gibbsite, il décrit par un procédé sol-gel la formation d'imogolites en concentrations millimolaires (de l'ordre de 0.1% de solide obtenu). Ce procédé est basé sur une co-hydrolyse de l'aluminium et du silicium sous forme inorganique ou alkoxide, suivi d'une phase de croissance à 95°C. Dans ces conditions, il observe la formation de la structure tubulaire dès le premier jour, et il considère la réaction comme finie lorsque le rendement atteint son maximum, au bout de 5 jours. La structure des tubes obtenus est déterminées par IR et diffraction électronique, et est cohérente avec la structure des imogolites naturelles, à la différence près que leur diamètre est légèrement supérieur (Farmer 1979, Wada 1979).

Les auteurs identifient également les précurseurs à la croissance d'imogolites qu'ils appellent proto-imogolites et mettent en évidence l'importance des conditions de pH sur la formation des tubes, puis

par la suite l'influence de la nature du contre-ion (Farmer 1978). La croissance des tubes est en effet inhibée par un pH supérieur à 5, bien que la formation des précurseurs ait lieu, et la croissance est fortement ralentie pour des températures inférieures à 60°C. Les contre-ions quant à eux, par des effets de complexation plus ou moins importants selon leur concentration, sont susceptibles d'inhiber ou de favoriser la formation des tubes à partir des précurseurs. Cet effet est étudié par exemple pour différents contre-ions de l'Al, pour lequel l'utilisation d'un contre-ion plus complexant (ClO_4^- au lieu de Cl^-) permet d'augmenter le rendement de la réaction.

Cet effet de complexation des contre-ions présents dans la solution réactionnelle est confirmé et son étude permet d'optimiser le choix des réactifs selon la phase recherchée. Denaix reprend le protocole de Farmer en changeant les réactifs utilisés pour l'apport de silicium et d'aluminium : en remplaçant le chlorure d'aluminium par le perchlorate d'aluminium, les effets de complexation dus aux anions sont limités. Le choix de l'alcoxyde $\text{Si}(\text{OEt})_4$ est quant à lui justifié par sa capacité à s'hydrolyser lentement en milieu aqueux en produisant des radicaux organiques non complexants de l'acide silicilique (Denaix 1993, Denaix 1999). La synthèse comprend les deux étapes successives d'hydrolyse puis de chauffage-croissance. L'effet du rapport d'hydrolyse OH/Al sur la phase formée est pour la première fois étudié en détail, amenant à la détermination d'un seuil d'hydrolyse critique au-delà duquel la formation d'imogolites n'a pas lieu OH/Al=2.7. Au niveau de ce point critique, le pH du milieu réactionnel est mesuré à 4.7, ce qui confirme l'inhibition de la formation des tubes par le pH observée par Farmer au-delà de la valeur seuil de pH=5 (Figure 4).

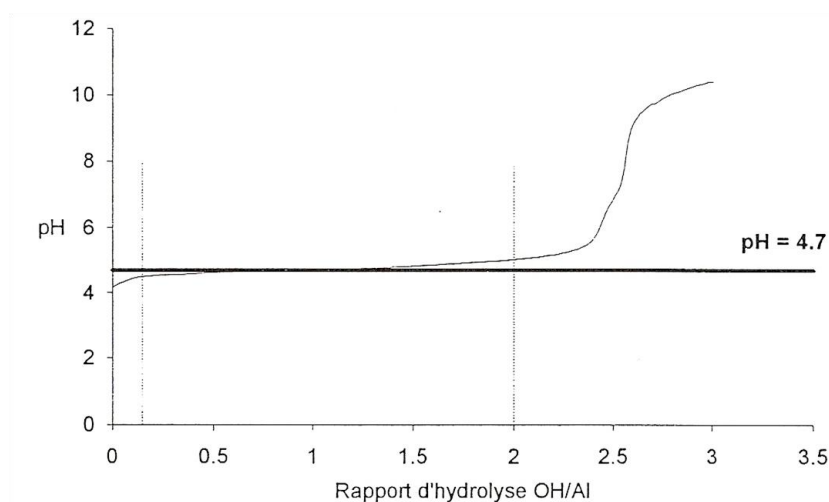


Figure 4: Evolution du pH du milieu réactionnel en fonction du rapport d'hydrolyse OH/Al (Denaix, 1993)

En 1999, Koenderink met en évidence la présence systématique d'une phase secondaire d'allophanes dans la synthèse de Farmer, rendant d'autant plus complexe la synthèse d'imogolites en concentration plus élevée (Koenderink, et al., 1999). Il propose des pistes pour augmenter ce rendement (meilleur contrôle du pH, de la température par exemple) mais aucune n'a apporté de réelle amélioration à ce jour et la synthèse « Farmer » a finalement subi peu de modifications et reste celle communément utilisée.

Ce n'est que récemment que la possibilité de synthétiser des imogolites en concentration plus élevée a été démontrée (Levard 2009). En présence de fortes concentrations de réactifs, la cinétique de formation et de croissance des phases imogolites devient extrêmement lente, et la phase tubulaire n'apparaît clairement qu'au bout de plusieurs mois (Figure 5). Malgré cette cinétique lente, cette synthèse révèle la possibilité de synthétiser des imogolites en grande quantité et permet de lever l'un des principaux verrous au développement de leurs applications.

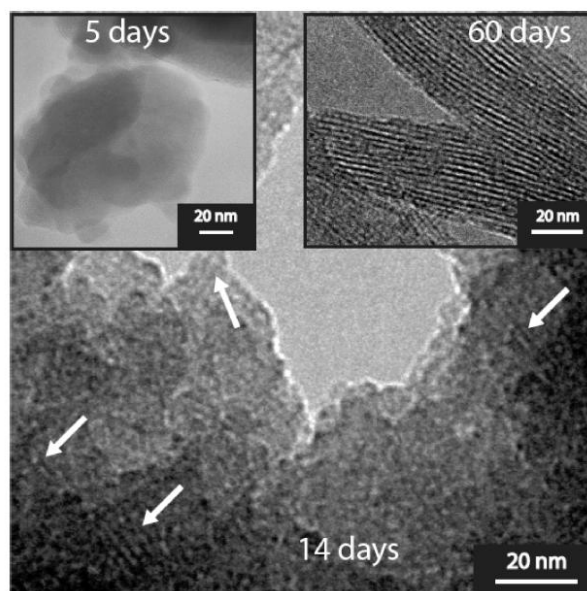


Figure 5 : Suivi de la croissance d'imogolites par microscopie électronique en transmission (Levard, et al., 2009)

1.3.2 Synthèse d'analogues structuraux aux imogolites

1.3.2.1 Les imogolites à base de germanium

Rapidement après la description de la synthèse des imogolites, des essais de synthèse d'analogues sont effectués, au sein desquels un ou plusieurs éléments sont substitués par un autre de nature proche. Ainsi, dans le but essentiellement de mieux comprendre la structure de l'imogolite, mais également afin de préciser sa caractérisation (attribution des bandes IR par exemple), Wada et Wada substituent dès 1982 le silicium par du germanium et suivent par IR, TEM, DRX et ATG l'effet de cette substitution sur la structure des tubes.

Cette substitution semble apporter deux changements notables dans la structure (Figure 6). Le premier concerne le diamètre des tubes. En effet, les distances interatomiques sont légèrement plus élevées dans le tétraèdre GeO_4 que dans le tétraèdre initial SiO_4 , amenant à une courbure plus faible du feuillet de gibbsite. Le nombre d'atomes de Ge dans la circonférence est déterminé à 18 (contre 10-12 atomes de Si dans l'imogolite naturelle), ce qui amène à un diamètre extérieur de 33Å contre 28Å dans le cas Si. Le second changement concerne la longueur : les tubes de Ge-imogolite sont nettement plus courts que ceux à base de silicium (quelques dizaines de nanomètre pour les Ge-imogolite contre plusieurs centaines de nanomètres pour les Si-imogolites).

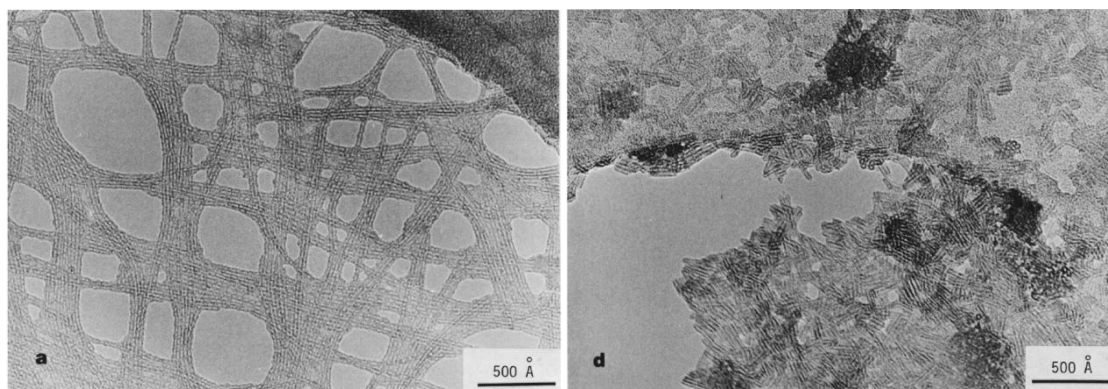


Figure 6 : Observation par TEM d'imogolites au silicium (gauche) et au germanium (droite) (Wada, et al., 1982)

Mukherjee reprendra ce mode de synthèse en adaptant directement le protocole à l'utilisation de GeCl_4 en lieu et place du TEOS. Les concentrations sont dans ce cas, comme pour les imogolites au silicium, de l'ordre du millimolaire.

1.3.2.2 Synthèse d'analogues d'imogolites en concentration élevée

En 2008, Levard mis en évidence la possibilité de synthétiser des analogues d'imogolites à base de Germanium en concentration élevée. La synthèse suit le même schéma que celle de Farmer pour les imogolites au silicium et se fait également en trois étapes : hydrolyse, maturation, chauffage pendant quelques jours. La caractérisation par DRX, TEM et EXAFS des tubes obtenus montre qu'il s'agit bien d'une structure type imogolite et que les tubes ont un diamètre de 3.03 nm pour une longueur de 10 à quelques centaines de nanomètres (Levard, et al., 2008).

La substitution du silicium par le germanium permet donc l'obtention de structures tubulaires type imogolite en concentration bien plus élevée pour des temps de synthèse de l'ordre d'une semaine. Ceci permet de contourner l'une des principales limitations à la caractérisation fine des imogolites, donnant accès aux techniques expérimentales in situ. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de synthèse permet enfin la synthèse en grande quantité et d'envisager des applications utilisant ce matériau.

1.4 Caractérisation des imogolites

Depuis la mise en évidence de l'existence des imogolites, la détermination de la structure a essentiellement été effectuée à partir de clichés de diffraction X et de microdiffraction électronique. C'est d'ailleurs essentiellement grâce à ces clichés que la structure gibbsitique a été proposée (Cradwick, et al., 1972). D'autres techniques ont par la suite été exploitées afin d'apporter des informations complémentaires sur cette structure et de tester la viabilité de la structure proposée par Cradwick. Chaque technique apporte une nouvelle série d'informations sur la structure, et ce

sont ces différentes techniques de caractérisation et leur apport dans le cadre de l'étude des imogolites que nous allons détailler à présent.

1.4.1 Mise en évidence d'une structure tubulaire

La diffraction électronique a permis la première identification de la phase imogolite. La structure tubulaire présente en effet des propriétés de symétrie différentes de la phase allophane, plutôt amorphe, qui donnent des halos de diffraction sur les clichés (Figure 7). C'est grâce à l'analyse des clichés de diffraction électronique que Cradwick a établi la structure de l'imogolite (Cradwick, et al., 1972).

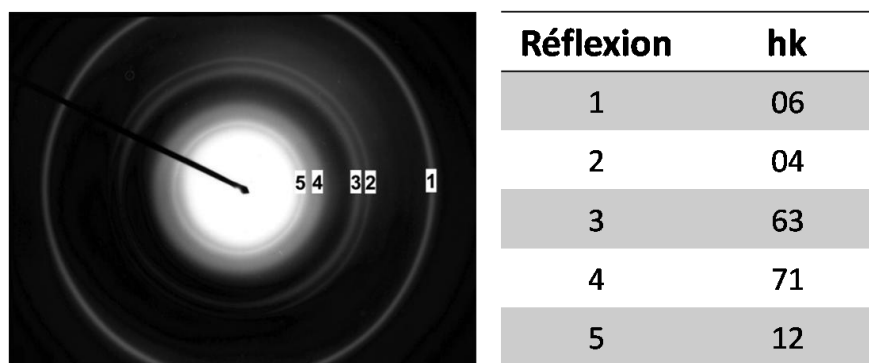


Figure 7 : Cliché de diffraction électronique type de la structure imogolite, et attribution des raies de diffraction (Mukherjee, et al., 2005)

L'identification des 6 premières raies de diffraction démontre l'appartenance des imogolites aux groupes de symétrie cylindrique C_{nh} ($n=20, 22$ ou 24). La longueur de répétition est calculée à partir de la réflexion 06 et vaut 8.4\AA (Russel 1969, Wada et Yoshinaga 1969). Cette technique permet donc la mise en évidence de la structure tubulaire.

La microscopie électronique à transmission (MET) a permis par l'observation directe des matériaux de donner une idée de la structure et des dimensions et d'identifier également la présence de plusieurs phases.

Cependant, si la MET permet d'avoir une idée sur la présence et les dimensions des tubes, il faut pouvoir aller à très haute résolution pour en faire une analyse quantitative détaillée. Or, ces tubes, et en particulier ceux à base de germanium, sont relativement fragiles et la structure se déforme rapidement lorsqu'elle est exposée à un faisceau d'électrons. Ceci limite l'observation à haute résolution, et donc l'exploitation des images de MET pour la caractérisation fine de la structure des tubes.

De ce fait, la mesure du diamètre interne des tubes est souvent faite via des mesures de volume poreux par isotherme d'adsorption d'azote ou d'ammonium, dont on peut déduire le diamètre des pores. Celui-ci vaut dans le cas des Si-imogolites 9 à 11Å (Wada et Henmi 1972).

1.4.2 Mise en évidence d'une structure de type imogolite

1.4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans la structure. Les premiers spectres IR de l'imogolite (Russel, et al., 1969) mettent en évidence la présence de groupements orthosilicates avec une bande de vibration à 930cm^{-1} . Par ailleurs, la bande à haute fréquence à 1000cm^{-1} est cohérente avec une morphologie en fibre.

Etant donné la complexité de la structure, le spectre IR de l'imogolite présente un grand nombre de bandes de diffusion. D'autres études ont cependant permis d'identifier un peu plus précisément les autres bandes et massifs caractéristiques (Tableau 1).

Tableau 1 : Identification et attribution des bandes du spectre infrarouge de l'imogolite

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Références
348	Bande caractéristique de la structure aluminosilicate tubulaire régulière	Farmer 1977, Farmer et Fraser 1978
< 700 : 420 ; 500 ; 560 ; 571 ; 723	Bandes identifiées comme caractéristiques des liaisons Al-O	Cradwick 1972 Ermoshin 1996 Smirnov 1999 Creton 2006
830-850	Liaisons OH mise en évidence par effet de la deutération sur le spectre IR	Wada et Wada 1982
930 ; 955	Al-O-Si	Wada et Wada 1982, Levard 2008
810 ; 910	Al-O-Ge	Wada et Wada 1982
1000-1200	Elongation Si-O-Si dans le groupement silicate	Cradwick 1972

Bien que l'attribution exacte de chacune des bandes ne soit toujours pas connue, L'IR reste aujourd'hui une des caractérisations de prédilection pour démontrer la présence ou l'absence de structure type imogolite, grâce en particulier à certaines bandes caractéristiques présentes dans aucune autre structure aluminosilicate existante.

L'étude des protoimogolites par FTIR révèle que leur structure est proche de celle des tubes finaux et présentent les mêmes groupements fonctionnels. Certaines bandes caractéristiques pouvant être associées à l'aspect tubulaire de la structure sont néanmoins absentes, par exemple vers 650cm^{-1} et vers 970cm^{-1} (Figure 8). Les précurseurs de synthèse auraient donc une structure locale proche de celle des tubes finaux, sans présenter de forme tubulaire.

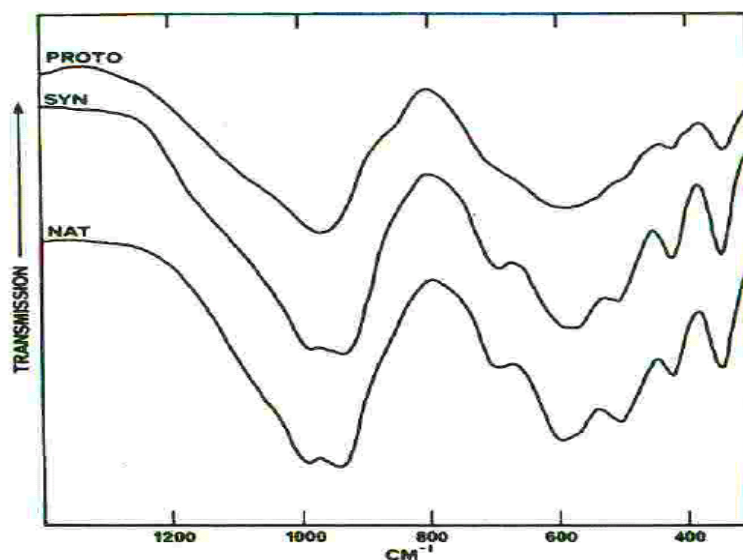


Figure 8 : Spectre IR de l'imogolite naturelle (NAT), de l'imogolite de synthèse (SYN) et de la protoimogolite (PROTO) (Farmer, et al., 1979)

1.4.2.2 Environnement local du silicium en résonance magnétique nucléaire

L'étude en résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{29}Si et ^{27}Al a permis de préciser l'environnement local de chacun de ces atomes au sein de la structure imogolite. Le déplacement chimique est sensiblement le même en liquide ou en solide et dépend essentiellement de la coordination des éléments. Ainsi, dans le cas de la RMN du Silicium, les valeurs obtenues pour les déplacements chimiques varient de -66/-72ppm dans le cas de tétraèdres de Si isolés ($\text{Si}(\text{OH})_4$) à -107/-109ppm pour des silicates tetra substitués (Barron, et al., 1982).

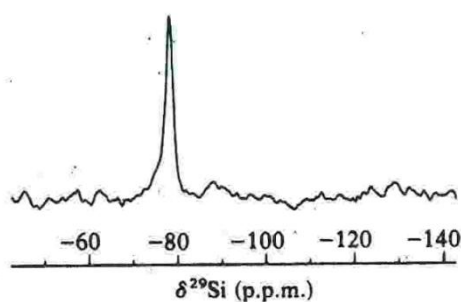


Figure 9 : Extrait du spectre RMN de l'imogolite (Goodman, et al., 1985)

En RMN du ^{29}Si , le spectre de l'imogolite présente un pic large à -78ppm (Goodman 1985, Barron 1982) caractéristique de groupements silicates tri substitués (Figure 9), ce qui est cohérent avec la structure proposée par Cradwick. La RMN à haute résolution (Si et Al) a par la suite confirmé que les atomes d'Al étaient majoritairement présents dans des sites octaédriques, tant au sein des tubes que des proto-imogolites (Goodman 1985).

La RMN permet de mesurer la quantité d'Al présents sous forme octaédrique (au sein de la structure imogolite) ou sous forme tétraédrique (espèce réactive en solution) et permet de mesurer le rendement de synthèse. Il faut cependant noter que si elle donne une identification du type de site, elle ne rend pas compte de la courbure des tubes.

1.4.2.3 Caractérisation des groupements hydroxyles par analyse thermique

L'analyse thermique, par l'étude de la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température, permet de mesurer la quantité d'eau à proximité des nanoparticules et des groupements hydroxyle de surface.

Les nanotubes d'imogolite présentent deux couches de groupements –OH (sur la surface externe et sur la surface interne) dont le comportement est susceptible d'être différent. En effet, ces groupements ne sont d'une part pas reliés aux mêmes types d'atomes (Al pour la surface externe et Si/Ge pour la surface interne) et d'autre part la surface externe est plus facile d'accès que la surface interne de par la petite taille du diamètre.

L'étude de l'imogolite en analyse thermogravimétrique révèle la présence de quatre pics (Wada 1982, Farmer 1983):

- Un pic endothermique entre 60°C et 120°C attribué à l'eau adsorbée
- Un pic endothermique au-delà de 400°C pour les groupements hydroxyles
- Deux pics exothermiques à 933°C et 987°C

Par ailleurs, le pic à 400°C étant également présent pour les Ge-imogolite, cela signifie que la substitution de Si par Ge ne modifie pas la structure des groupements –OH (Wada, et al., 1982).

La distinction entre les groupements –OH interne et externe n'a quant à elle pas été observée à ce jour.

1.4.2.4 Composition chimique et rapport Al/Si

L'analyse chimique permet d'extraire la valeur du rapport Al/Si (ou Al/Ge) de la structure imogolite. La valeur théorique correspondant à une structure type Cradwick sans aucun défaut est égale à Al/Si=2. Cette valeur a été confirmée expérimentalement tant pour les Si-imogolites (Farmer 1979, Wada et Wada 1982) que pour les Ge-imogolites (Wada et Wada 1982).

Expérimentalement, elle peut s'obtenir par dosage spécifique tel que par la méthode du complexe germanomolybdate (Alimarin et Iwanoff-Emin 1936), ou plus récemment par fluorescence X ou ICPMS (Levard 2009).

1.4.3 Morphologie des imogolites

1.4.3.1 Mesure du diamètre des tubes par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une technique classiquement utilisée en minéralogie pour la caractérisation de la cristallinité. La diffraction par des plans de Bragg (hkl) successifs amène à l'observation de raies de diffraction suivant la loi de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$. Chaque minéral a une signature propre en DRX, et la comparaison entre les spectres expérimentaux et les bases de données permet généralement l'identification du minéral.

Dans le cas des imogolites, l'ordre est essentiellement à courte distance et l'intensité des raies diffractées diminue très rapidement lorsque l'angle θ augmente. Par conséquent, la signature de la structure imogolite est essentiellement liée à la présence de 2 raies de diffraction (Figure 10) :

- Un premier pic vers 5-6Å, correspondant au plan (200), est lié à l'agrégation organisée des tubes en fagots et permet d'estimer le diamètre des tubes
- Un second pic, caractéristique de la répétition de la couche de gibbsite selon l'axe c et par conséquent de la structure tubulaire, à 8.4Å

Ces deux raies étant liées à l'aspect tubulaire de la structure, la DRX permet la distinction claire entre la structure tubulaire de l'imogolite et la structure amorphe de l'allophane. Un 3^{ème} pic de diffraction est également observé vers 12-13Å (Wada, et al., 1982).

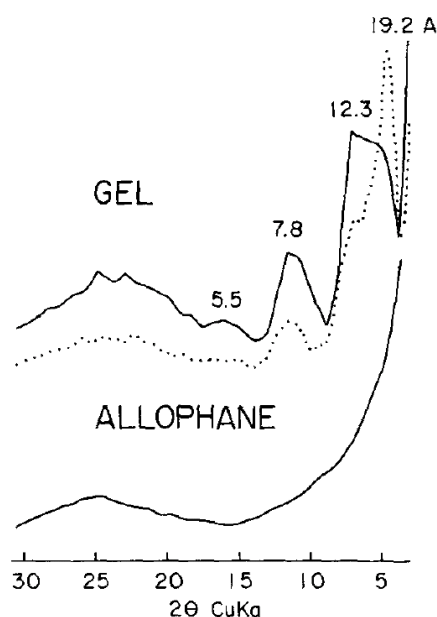


Figure 10 : Spectre DRX de l'imogolite naturelle (GEL) et de l'allophane. (Wada, et al., 1972)

Lors de la substitution du Si par le Ge, la variation de rayon des tubes fait se décaler le 1^{er} pic vers les θ plus petits (3-4°) tout en perdant en intensité, tandis que les 2^{ème} et 3^{ème} pics sont confondus en un pic large et intense. Une 4^{ème} réflexion est également visible entre 24° et 28° (Wada, et al., 1982). Ces déplacements sont liés à l'augmentation du rayon du tube lors de la substitution.

1.4.3.2 Mesure de la longueur des tubes

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet d'obtenir, via la mesure du coefficient de diffusion translationnel, le rayon hydrodynamique apparent des particules. Dans le cas de particules anisotropes, ce rayon de giration est directement lié à leur longueur si le rapport d'anisotropie est supérieur à 10 (Koppel, 1972).

Cette technique a été fortement exploitée par Mukherjee pour ses recherches sur le mode de croissance des tubes. En effet, il est possible d'accéder facilement par DLS à l'évolution de la longueur en fonction du temps de croissance. Par ailleurs, contrairement à d'autres techniques quantitatives, la DLS nécessite des concentrations faibles et est donc facilement applicable aux imogolites.

1.4.3.3 Des nanotubes hautement monodisperses en diamètre

Contrairement à d'autres types de nanotubes inorganiques, en particulier les nanotubes de carbone, les imogolites présentent une très grande monodispersité en diamètre. L'étude de cette grande monodispersité a été effectuée par Konduri au moyen de calculs de modélisation moléculaire (Konduri, et al., 2006).

Tout d'abord, en calculant la contribution des liaisons Al-O à l'énergie totale de la structure, il met en évidence un minimum de la courbe d'énergie totale en fonction du diamètre des tubes (Figure 11). Un même calcul pour les nanotubes de carbone montre une croissance monotone de l'énergie totale avec le diamètre des tubes. La grande monodispersité des tubes d'imogolites peut donc s'expliquer thermodynamiquement.

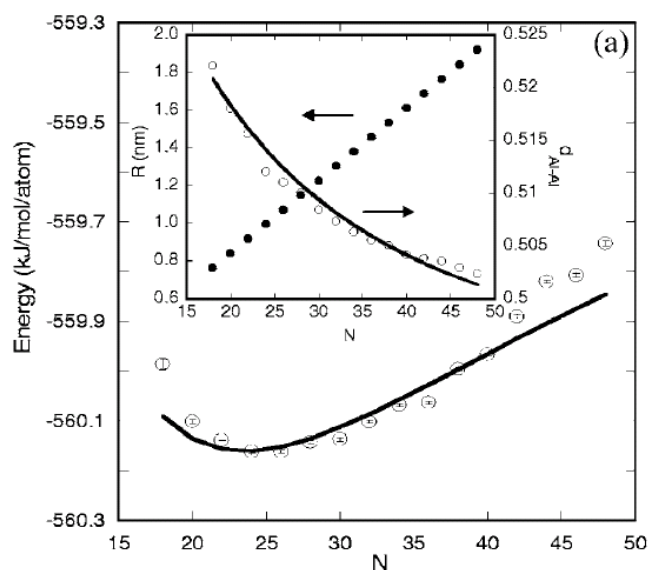


Figure 11 : Energie totale par atome à 298K en fonction du nombre d'atomes d'Al dans la circonférence. En encart sont représentés le rayon du nanotube et la distance Al-Al en fonction de nombres d'atomes d'Al dans la circonférence. (Konduri, et al., 2006)

Par la suite, il considère également les contributions des liaisons Si-O et Ge-O au sein d'imogolites dont tout ou partie du silicium a été substitué par du germanium (Konduri, et al., 2007). L'ajout de cette contribution ne modifie pas la forme de l'évolution de l'énergie en fonction du diamètre. Au contraire, la différence d'énergie entre les liaisons des Al octaédriques et les liaisons des Si (ou Ge) tétraédriques renforce ce comportement. Il en déduit le diamètre énergétiquement favorable pour les tubes d'imogolite, dont la valeur est cohérente avec les observations expérimentales.

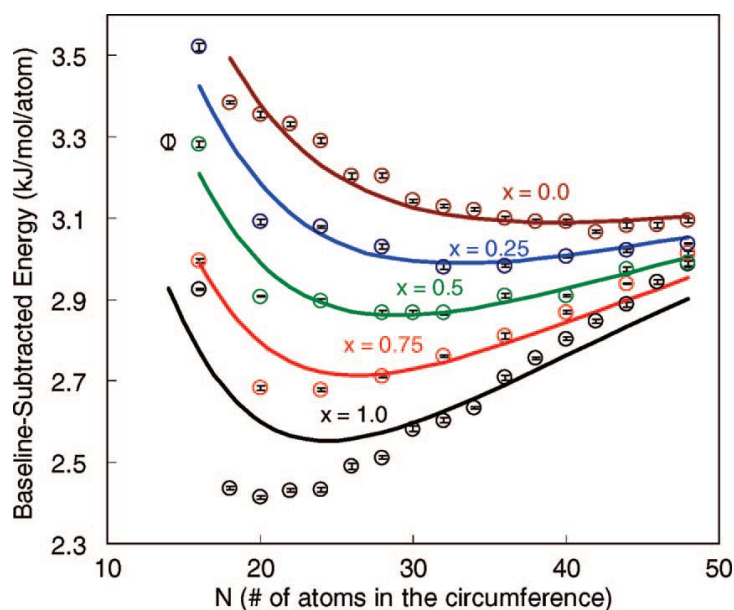


Figure 12 : Energie totale par atome à 298K en fonction du nombre d'atomes d'Al dans la circonférence et de la quantité relative de Si et de Ge $x = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Ge})$. Les courbes en points et en traits pleins correspondent à deux modèles de calcul différents (Konduri, et al., 2007)

Par ailleurs, il remarque que lorsque la quantité de Ge augmente, ce diamètre thermodynamiquement favorable se décale vers des valeurs plus élevées, expliquant ainsi que les analogues au Ge aient un diamètre plus élevé que les imogolites Si (Figure 12). A noter également que le minimum d'énergie est nettement moins marqué pour les Ge-imogolites que pour les Si-imogolites, il est donc possible que les Ge-imogolites soient plus polydisperses que les Si-imogolites.

Cette approche par le calcul permet d'expliquer la grande monodispersité des tubes d'imogolite. Il faut cependant garder à l'esprit que tous ces calculs se basent sur la structure proposée par Cradwick et sont par conséquent fortement dépendants de la véracité de cette structure. Cette caractéristique morphologique est particulièrement intéressante dans le cadre d'applications, dont la plupart requièrent un diamètre de tubes unique ou variant peu (purification par filtration par exemple, mais également en nanoélectronique). L'utilisation d'imogolites ne demanderait alors pas d'étape préliminaire de séparation ou purification.

1.4.4 Des méthodes complémentaires pour une caractérisation détaillée

L'utilisation couplée de méthodes de caractérisation différentes a permis de mieux préciser la structure des imogolites. Ainsi, depuis la structure proposée par Cradwick, les tubes ont été observés en microscopie, leurs dimensions et composition ont été précisées et leurs propriétés physico-chimiques sont dorénavant mieux connues. Tous ces résultats concordent avec une structure basée sur un feuillet de Gibbsite recourbé par l'adsorption de groupements silicate. C'est pourquoi cette structure proposée par Cradwick il y a bientôt 40 ans est celle qui est aujourd'hui communément adoptée.

Cependant, la connaissance de ce système reste incomplète. Par exemple, données expérimentales et résultats de calculs ne sont pas toujours cohérents dans le calcul des différents spectres (IR, DRX). Ainsi, les bandes de diffusion IR n'ont pas pu être précisément identifiées, et seuls les 4 premiers pics visibles en DRX ont été interprétés. De plus, un grand nombre des données expérimentales disponibles ont été acquises il y a plusieurs dizaines d'années et ne sont pas de qualité suffisante pour permettre une approche complémentaire par le calcul. Pour lever ces incertitudes, il est nécessaire d'une part de trouver des techniques de caractérisation permettant d'aller à l'échelle atomique afin d'identifier avec certitude l'environnement local de chaque atome au sein de la structure et d'autre part de développer en parallèle des méthodes de calculs permettant de retrouver les données acquises expérimentalement en DRX et IR.

1.5 Mécanisme de formation et mode de croissance des imogolites

1.5.1 Un mécanisme complexe de polymérisation

Farmer et Fraser ont été les premiers à avancer des pistes concernant le mécanisme de formation des tubes d'imogolites. Ils liaient en effet la montée de pH de 3 à 4.5 lors de la formation des tubes à la formation des ponts Al-O-Al par élimination de protons (Figure 13).

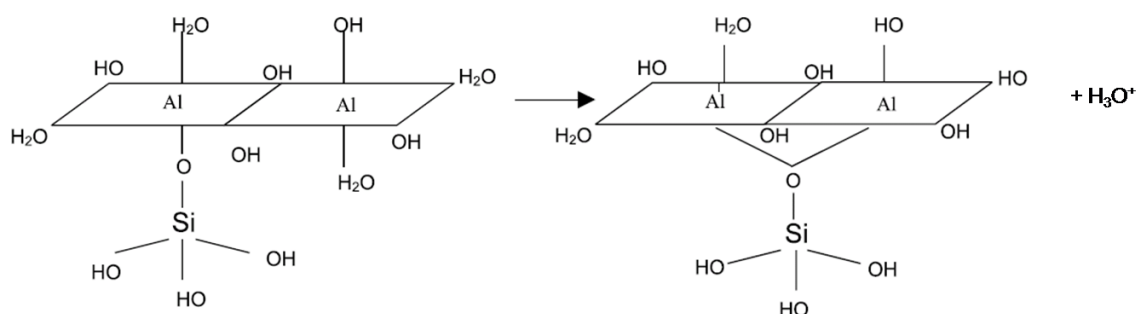


Figure 13 : Mécanisme de polymérisation du feuillet de gibbsite par les groupements silicates proposé par Farmer et Fraser (Farmer, et al., 1979)

Les différents essais de synthèse (Farmer 1977 et 1979) ont révélé que le contrôle du pH était primordial. Ceci sous-entend que les ions disponibles en solution lors de la croissance jouent un rôle

essentiel dans la formation et le contrôle de la structure. Des études en Raman (Barrie 1992) et RMN de l'Al (Wilson 2001) mettent également en évidence la présence simultanée en cours de synthèse de sites Si-OEt à des degrés d'hydrolyse différents. Ceci suggère que tous les cations ne sont pas hydrolysés dès le début de la croissance et que sont présents en solution des sites de réactivité différente.

A partir de ces observations, un premier mécanisme est proposé en 2001 (Wilson 2001) pour la formation des tubes. Dans ce mécanisme, les précurseurs de synthèse sont des morceaux de plans de gibbsite, sur lesquels viennent s'adsorber les éthoxides de silicium. A partir d'une caractérisation en RMN de l'Al, ils proposent un mécanisme intramoléculaire pour la croissance des tubes à partir de ces précurseurs qui peut se résumer en trois étapes :

- tout d'abord, l'adsorption d'un groupe $\text{Si}(\text{OEt})_4$ dont les groupes -OEt peuvent être plus ou moins substitués
- Transformation de certains Al octaédriques en Al tétraédriques de plus grande réactivité. Cette étape est en fait un équilibre qui peut-être déplacé dans un sens ou dans l'autre selon les conditions de synthèse.
- Croissance des tubes par polymérisation (Figure 14)

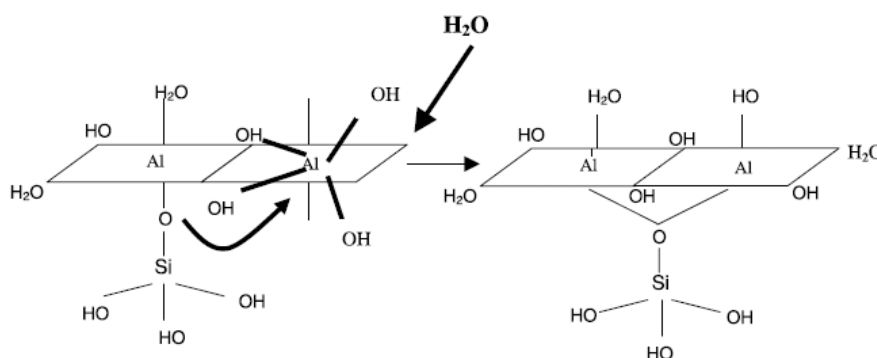


Figure 14 : Mécanisme de polymérisation proposé par Wilson considérant le passage par un site Al tétraédrique (Wilson, et al., 2001)

La structure exacte de l'intermédiaire Al tétraédrique reste cependant mal identifiée. En 2004, ils confirment l'existence de cet intermédiaire de réaction Al tétraédrique, dont la vitesse de formation peut être influencée par les conditions de synthèse (pH, température, réactifs utilisés) (Hu, et al., 2004)

1.5.2 Contrôle thermodynamique du mécanisme et structure des précurseurs

Une autre approche est proposée en 2005 pour le mécanisme de formation et de croissance des tubes d'imogolites (Mukherjee 2005). En effet, malgré les précédentes propositions de mécanisme subsistent deux principales zones d'ombre :

- Les précurseurs n'ont jamais été observés. Leur structure n'a donc jamais été démontrée
- Si aucun argument n'est venu contredire le mécanisme proposé par Farmer et Fraser, aucune preuve tangible n'a pas non plus été avancée pour exclure toute autre hypothèse

Par un suivi de la longueur des tubes et de leur concentration en diffusion de lumière, Mukherjee décrit que la croissance des tubes dans des conditions classiques de synthèse (90°C et concentration millimolaire) ne dure que 24h. Par la suite, il s'agirait d'une augmentation de concentration mais non de longueur. Il favorise par cette observation un mécanisme d'auto-assemblage thermodynamiquement contrôlé. Son argumentation est renforcée par une faible polydispersité en longueur à l'état final : une fois atteint une longueur énergétiquement favorable, les tubes cessent de croître. Dans son mécanisme, les précurseurs sont des oligomères de très faible taille (quelques nanomètres) et non observables en DLS.

Ce mécanisme est précisé quelques années plus tard par une étude complémentaire en IR et DLS (Mukherjee, et al., 2007). Des valeurs de constantes de vitesse pour les différentes étapes de la synthèse sont proposées (Figure 15).

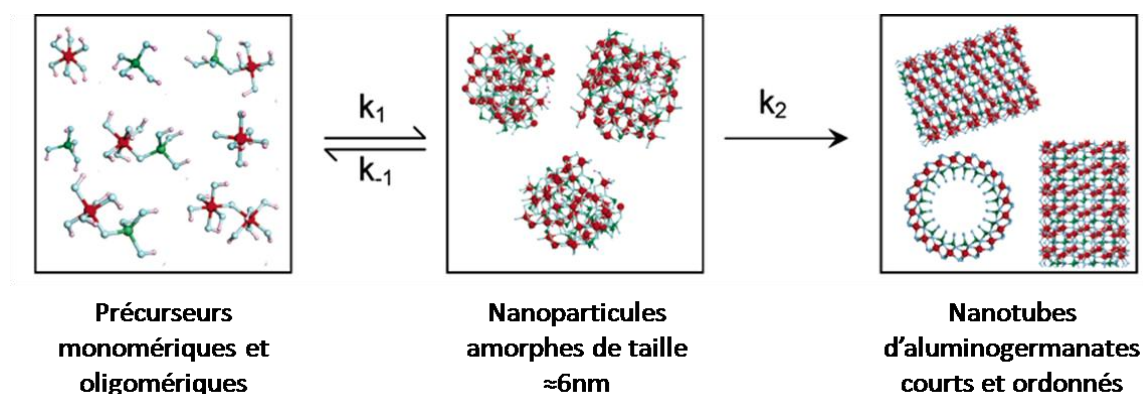


Figure 15 : Mécanisme de croissance proposé par Mukherjee. La structure finale des tubes est contrôlée par la formation des intermédiaires amorphes (Mukherjee, et al., 2007)

Selon ce mécanisme, les tubes sont formés exclusivement à partir des intermédiaires amorphes et la cinétique de croissance dépend de l'équilibre de formation-dissociation entre les précurseurs et ces intermédiaires. Cependant, le mécanisme exact de formation de la structure tubulaire à partir de ces oligomères amorphes n'est pas décrit.

1.5.3 Suivi de la croissance par microscopie électronique

Un suivi de la croissance en microscopie électronique à transmission (Yang, et al., 2008) apporte de nouveaux arguments en faveur du premier mécanisme de polymérisation des tubes à partir du feuillet de gibbsite.

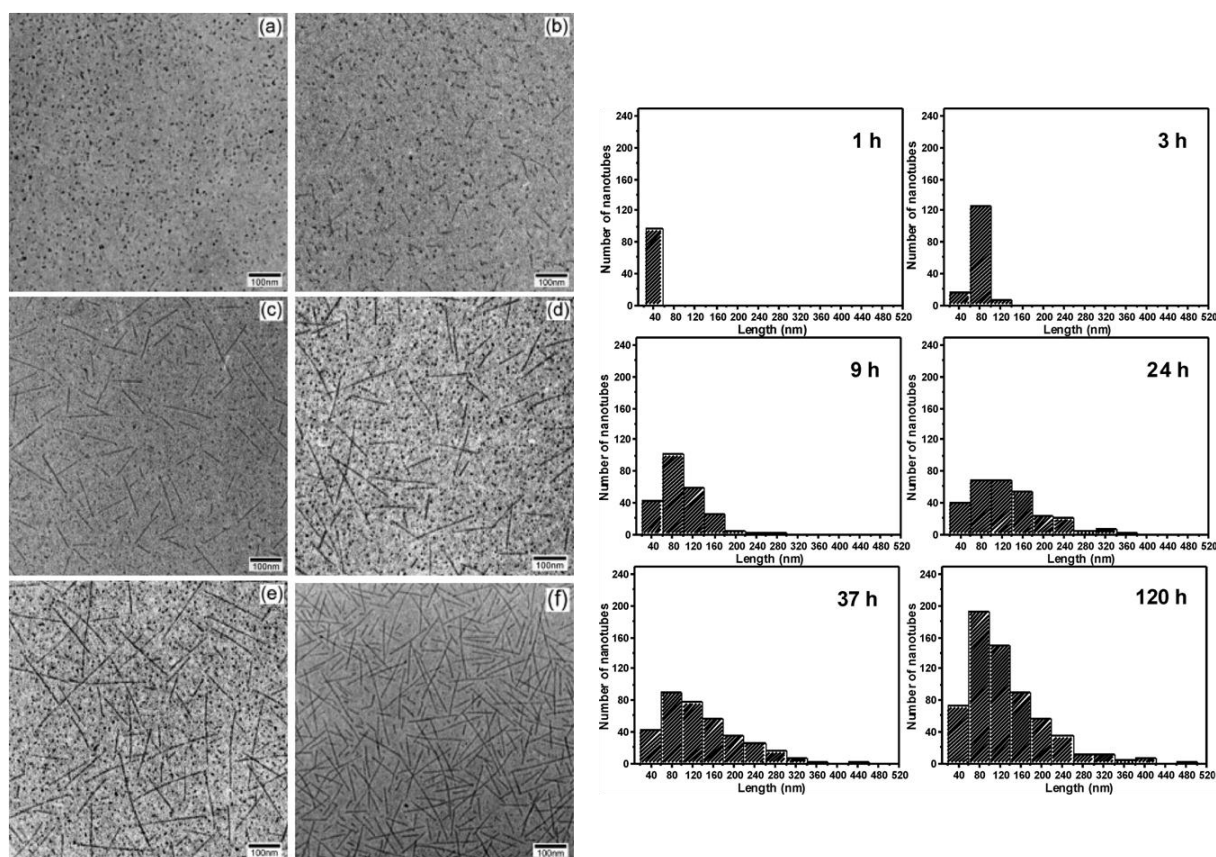


Figure 16 : Suivi de la croissance des tubes par microscopie électronique en transmission. A partir des clichés TEM (à gauche) sont extraites les distributions de longueur en fonction du temps de croissance (à droite), de 1h à 120h (Yang, et al., 2008)

Les auteurs observent la formation des premiers tubes dès les premiers instants de la synthèse. Ces tubes, qui coexistent en solution avec d'autres objets amorphes, augmentent ensuite en longueur et en concentration. A partir d'une étude statistique systématique, ils extraient de ces images l'évolution de la concentration et de la longueur moyenne au cours du temps : le nombre de tubes ne cesse de croître, mais la longueur moyenne, après une forte croissance dans les premières 24h, semble par la suite stagner (Figure 16). Ceci est cohérent avec les différentes observations faites en DLS.

La microscopie permet d'extraire une distribution de longueur des tubes, contrairement à la DLS, technique utilisée par Mukherjee, qui ne donne qu'une longueur moyenne. Ainsi, si la longueur moyenne semble stagner, la distribution de longueur s'élargit au cours du temps. Les tubes continuent bien à croître lorsque le temps de synthèse augmente. Par ailleurs, ils observent qu'en réalimentant la solution en précurseurs en fin de synthèse, la croissance des tubes reprend significativement. Ils attribuent le ralentissement final de la croissance à une limitation de la diffusion des tubes au sein de la solution à cause de l'encombrement.

En DLS, le suivi de l'accroissement des tubes peut donc être masqué par la nucléation de petits tubes, amenant à une longueur moyennée globalement stable (ou faiblement croissante), mais ne signifiant

pas que la croissance s'arrête totalement à une longueur énergétiquement favorable. C'est ce biais que Yang et Wang mettent en évidence grâce à la MET.

Ils renforcent ainsi les arguments en faveur d'un mécanisme de polymérisation à partir de précurseurs dont la structure est déjà proche de la structure finale, mécanisme contrôlé cinétiquement par la diffusion des espèces en solution.

1.5.4 Mécanisme de repliement du feuillet de gibbsite.

Lors de la synthèse des imogolites la coexistence des deux phases imogolites et allophane a été mise en évidence. Ces deux phases seraient donc formées à partir d'un seul et même type de précurseur de synthèse. Mais comment expliquer la formation préférentielle de l'une ou l'autre des deux phases ?

Abidin et al se sont penchés sur la question de la formation différenciée d'imogolites et d'allophanes grâce à une étude couplant des données expérimentales (IR et DRX) et des calculs orbitales (Abidin, et al., 2007). Ils partent d'un précurseur typique du mécanisme de polymérisation contrôlé cinétiquement (feuillet de gibbsite accompagné d'orthosilicates adsorbés) et étudient son évolution selon la possibilité qu'ont les groupements silanols Si-OH de se dissocier ou non. La dissociation est rendue possible par la présence de contre-ions lors de la synthèse, ajoutés par exemple dans les différentes étapes d'acidification/basification.

Dans ce modèle, chaque atome de Si peut être lié de trois manières différentes aux atomes d'oxygène (monomérique, dimérique ou trimérique) selon le nombre de groupements silanols Si-OH qui lui sont coordonnés. Par étude des pKa de ces différents sites, ils considèrent que dans le cas d'une dissociation partielle, seuls les sites de type Si-(OH)₃ seront dissociés. Ces sites sont alors porteurs d'une charge négative. La présence de cette charge modifie les forces des liaisons hydrogène qui peuvent s'établir au sein de la structure proto-imogolite et la manière dont le feuillet de gibbsite peut se replier, amenant à la formation soit d'une structure sphérique (allophane) soit tubulaire (imogolite). Ce repliement est représenté schématiquement Figure 17.



Figure 17 : Représentation de la courbure du feuillet de gibbsite de façon à former une structure tubulaire (gauche) ou sphérique (droite) (Abidin, et al., 2007)

Cette étude met en évidence l'importance des effets de charge lors du processus de croissance des imogolites. Elle serait cependant à compléter par des calculs des différentes forces présentes au sein des structures imogolites (liaisons hydrogène, forces électrostatiques, énergie de courbure) afin de

quantifier les différents effets évoqués par Abidin, de les comparer et de voir lesquels sont prépondérants par rapport aux autres et ainsi susceptibles de contrôler la manière dont le feuillet de gibbsite va se recourber.

1.5.5 Charge des tubes d'imogolite

L'importance des effets de charge sur la croissance des imogolites est évoquée à plusieurs reprises, que ce soit par l'influence des contre-ions présents dans la solution (Farmer, et al., 1979) ou par l'effet de la présence d'ions polarisables sur la formation de phases allophanes ou imogolites (Bac, et al., 2009). La charge des nanotubes d'imogolites n'a cependant été étudiée que par Gustafsson grâce à une adaptation du modèle MUSIC (MULTISite Complexation model) au cas des Si-imogolites (Gustafsson, 2001). Ce modèle, développé par Hiemstra (Hiemstra, et al., 1989), permet de prédire le point de charge nulle de n'importe quelle structure connaissant sa composition cristallographique, partant de l'hypothèse que la valeur de ce point de charge nulle est le résultat de l'action combinée de différents types de groupes de surface. Pour cela, il suffit d'écrire les différents équilibres susceptibles de se produire localement à proximité des sites de surface, et en déterminant le pKa de chacun de ces sites on peut en déduire le point de charge nulle de la structure dans sa globalité.

Différents raffinements ont par la suite été apportés à ce modèle. Le cas des oxydes et hydroxydes métalliques a été étudié par Hiemstra, donnant par exemple un pK pour une surface de gibbsite de 9,9 (Hiemstra, et al., 1996). Il poursuit par une étude dédiée aux hydroxydes d'aluminium (Hiemstra, et al., 1999), étude dont s'est inspirée Gustafsson pour traiter le cas particulier des imogolites au silicium. Ce dernier évoque la dissymétrie entre la charge de la paroi interne, négative, et celle de la paroi externe, faiblement positive, et reprend les calculs de Hiemstra en considérant ces charges dont il a préalablement calculé les valeurs exactes. Il arrive à une valeur finale de pK de l'ordre de 11 (selon la structure considérée), valeur qu'il augmente artificiellement de 1.3 à 1.9 afin de mieux ajuster les données expérimentales de mesure de point de charge nulle (mesuré à environ 12) et d'adsorption ionique (ions phosphates et chlorures). Il justifie cet écart entre modèle et expérience d'une part par le peu de données expérimentales disponibles et d'autre part par les différentes hypothèses effectuées lors de la construction de la structure imogolite. Cette valeur de pK lui permet ensuite de prédire les valeurs du potentiel zeta en fonction du pH et de retrouver ses données expérimentales.

Cet article constitue l'unique étude sur la charge des tubes d'imogolite, et bien que des ajustements parfois artificiels du modèle aient été nécessaires pour mieux rendre compte des données expérimentales, cette première approche propose des pistes pour l'explication du comportement particulier des tubes d'imogolite (point de charge nulle très élevé de l'ordre de 12, ou encore capacité d'adsorption très faible de certains ions en particulier tels que les phosphate) qui sont nouvelles et intéressantes. La détermination de la charge des parois internes et externes des tubes d'imogolite est en effet indispensable pour mieux comprendre leur comportement en solution, en particulier vis-à-vis du fond salin et des différents ions présents au sein du milieu réactionnel de synthèse.

1.6 Applications des imogolites et allophanes

Peu d'applications ont été développées à partir des imogolites. Ceci peut être attribué, d'une part, à la forte concurrence des nanotubes de carbone, et d'autre part à la difficulté de synthétiser des imogolites en grande quantité. Pourtant, la grande monodispersité des nanotubes d'imogolites ainsi que la facilité des conditions de synthèse en font un concurrent sérieux face aux autres types de nanotubes. En effet, contrairement aux nanotubes de carbone fortement inertes, les surfaces internes et externes des tubes d'imogolite sont facilement fonctionnalisables de par la présence des groupements hydroxyles. Grâce aux derniers progrès dans la synthèse et la caractérisation des imogolites, de nouvelles applications sont apparues pour ce matériau.

On peut ainsi citer leur développement dans :

- Les revêtements antistatiques pour la photographie argentique ou les bandes cinématographiques (Kodak). Ceci est lié à la conduction protonique le long de l'axe des tubes d'imogolite
- Les encres d'imprimante couleur (Kodak). L'encapsulation des pigments dans les allophanes permet une meilleure tenue de ceux-ci sur le papier
- La nanoélectronique. Une étude révèle que les nanotubes d'imogolite seraient le candidat idéal en tant que gaine isolante pour des nanocâbles (Kuc, et al., 2009)
- Les cristaux liquides (Gabriel et al., 2000)
- Renforcement de matériaux hybrides (Jiravanichanun, et al., 2009)
- Matériaux de grande surface spécifique utilisés pour la filtration, la catalyse ou le stockage de gaz

1.6.1 Matériaux nanostructurés à base d'imogolites

L'organisation de nanoparticules pourrait permettre de produire des matériaux macroscopiques à partir d'une brique élémentaire nanoscopique. Quelle que soit l'utilisation désirée, il est nécessaire de contrôler cette organisation afin de contrôler les propriétés du matériau final.

Les nanotubes, de par leurs dimensions anisotropiques, présentent de multiples configurations lors de leur assemblage, que ce soit pour une organisation bidimensionnelle (membranes, couches minces) ou tridimensionnelle. L'étude de cette organisation est particulièrement importante pour les cristaux liquides. En 1949, Lars Onsager propose un modèle basé sur une approche entropique pour décrire les transitions de phase des cristaux liquides (Onsager, 1949), modèle qui permet encore aujourd'hui de comprendre et prévoir les phases sous lesquelles se présentent les systèmes organiques et minéraux.

L'organisation des nanotubes d'imogolites est étudiée principalement pour les cristaux liquides. En effet, dans une certaine gamme de concentrations, des suspensions d'imogolite se séparent en deux phases, une isotropique et une biréfringente (Gabriel 2000). L'étude approfondie de cette phase biréfringente a montré qu'il s'agissait d'une phase de type nématique, c'est-à-dire avec un ordre d'orientation à longue distance mais un ordre de position à courte distance seulement (Figure 18).

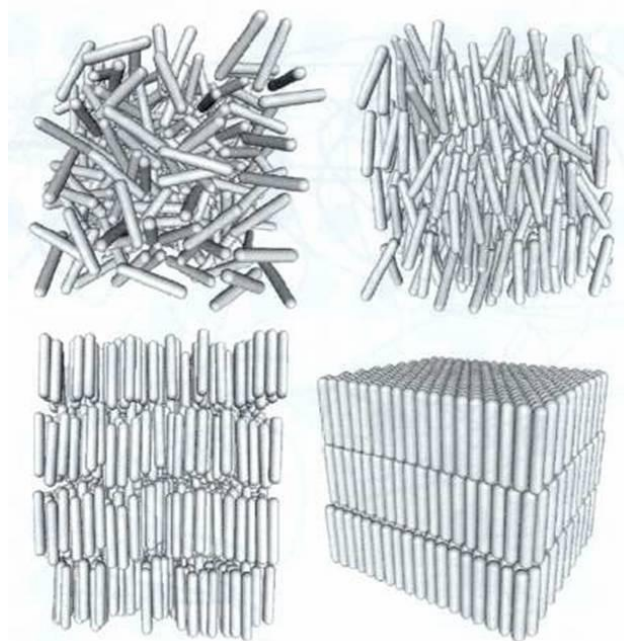


Figure 18 : Différents modes d'organisation de nanotubes. En haut à droite est représentée une phase de type nématique

Pour les imogolites, le rapport d'aspect longueur/diamètre est élevé dans le cas d'imogolites au silicium mais nettement plus faible pour les analogues au Ge. En effet, ces derniers ont un diamètre de l'ordre de 4nm pour une longueur de l'ordre de 20nm, ce qui donne $L/D \approx 5$. D'après la théorie d'Onsager, la transition isotrope nématique aura lieu pour une concentration de l'ordre de $4 \times D/L = 4/5 = 0,8$. Il faudrait donc atteindre des concentrations de l'ordre de 2900g/L afin d'observer une telle transition. Les Ge-imogolites, de par leur faible rapport d'anisotropie, ne semblent donc pas être particulièrement adaptés pour les cristaux liquides.

1.6.2 Organisation en deux dimensions

A deux dimensions, il existe principalement deux types d'alignements possibles pour des nanotubes : soit parallèlement les uns aux autres perpendiculairement à l'interface, soit en tapis parallèlement à l'interface. Le contrôle de cet alignement est primordial pour la fabrication de membranes. Ainsi, on imagine facilement que si une molécule peut passer facilement dans la direction de l'axe du tube et difficilement à travers les parois, il est nécessaire d'obtenir des nanotubes alignés perpendiculairement à l'interface pour que cette molécule puisse passer à travers la membrane.

Une molécule très étudiée expérimentalement est le Tobacco Mosaic Virus (TMV), dont la forme est celle d'un bâtonnet. C'est d'ailleurs à partir de l'étude de son comportement que Lars Onsager développa son modèle.

He a reporté en 2009 une étude détaillée sur l'organisation à l'interface eau/huile de molécules du TMV (He, et al., 2009). Par un ajustement du pH et de la concentration, il obtient l'une ou l'autre des deux orientations de manière reproductible. En effet, à faible concentration, les bâtonnets

s'orientent parallèlement à l'interface afin de minimiser l'énergie d'interface en couvrant un maximum de surface avec les bâtons, tandis qu'à forte concentration, ils s'orientent perpendiculairement à l'interface afin de limiter les interactions inter-tubes répulsives. Le pH et la force ionique influent sur la force de ces interactions répulsives et sont donc susceptibles de modifier les valeurs limites pour l'une ou l'autre des orientations.

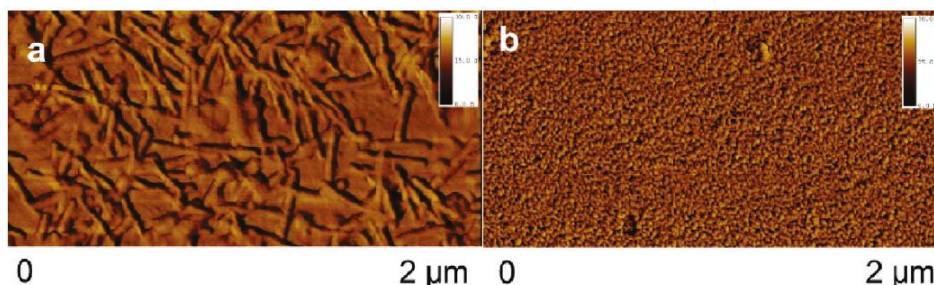


Figure 19 : Images AFM de rods de virus du tabac à pH=7.8. A gauche la concentration fait 0.2mg/mL et les rods sont parallèles à l'interface, tandis qu'à droite la concentration est de 0.8mg/mL et l'orientation se fait perpendiculairement à l'interface (He, et al., 2009)

Cet exemple illustre l'enjeu du contrôle de l'organisation de particules tubulaires dans le cadre de fabrication de membranes ou de couches minces.

1.6.3 Organisation en trois dimensions avec interface

Le spray-drying est une méthode permettant de générer et de sécher des microgouttes à partir d'une solution de nanoparticules dispersées. Les forces capillaires au sein de la goutte contrôlent le séchage et l'organisation des nanoparticules. Contrairement aux membranes, le séchage se fait ici de manière isotrope, il s'agit donc d'une organisation en trois dimensions.

Si le spray de nanoparticules sphériques a été beaucoup étudié pour la fabrication de matériaux ordonnés à l'échelle mesoscopique, l'organisation de nanoparticules ayant une structure anisotrope est moins bien connue.

Des exemples montrent qu'il est possible d'obtenir différentes configurations lors du séchage de nanoparticules tubulaires. Han et Li (Han, et al., 2006) ont ainsi mis en évidence la possibilité d'obtenir des bâtonnets nanométriques de rutile alignés radialement, alors que dans d'autre cas ces mêmes bâtonnets s'orienteront parallèlement à la surface de la goutte (Figure 20).

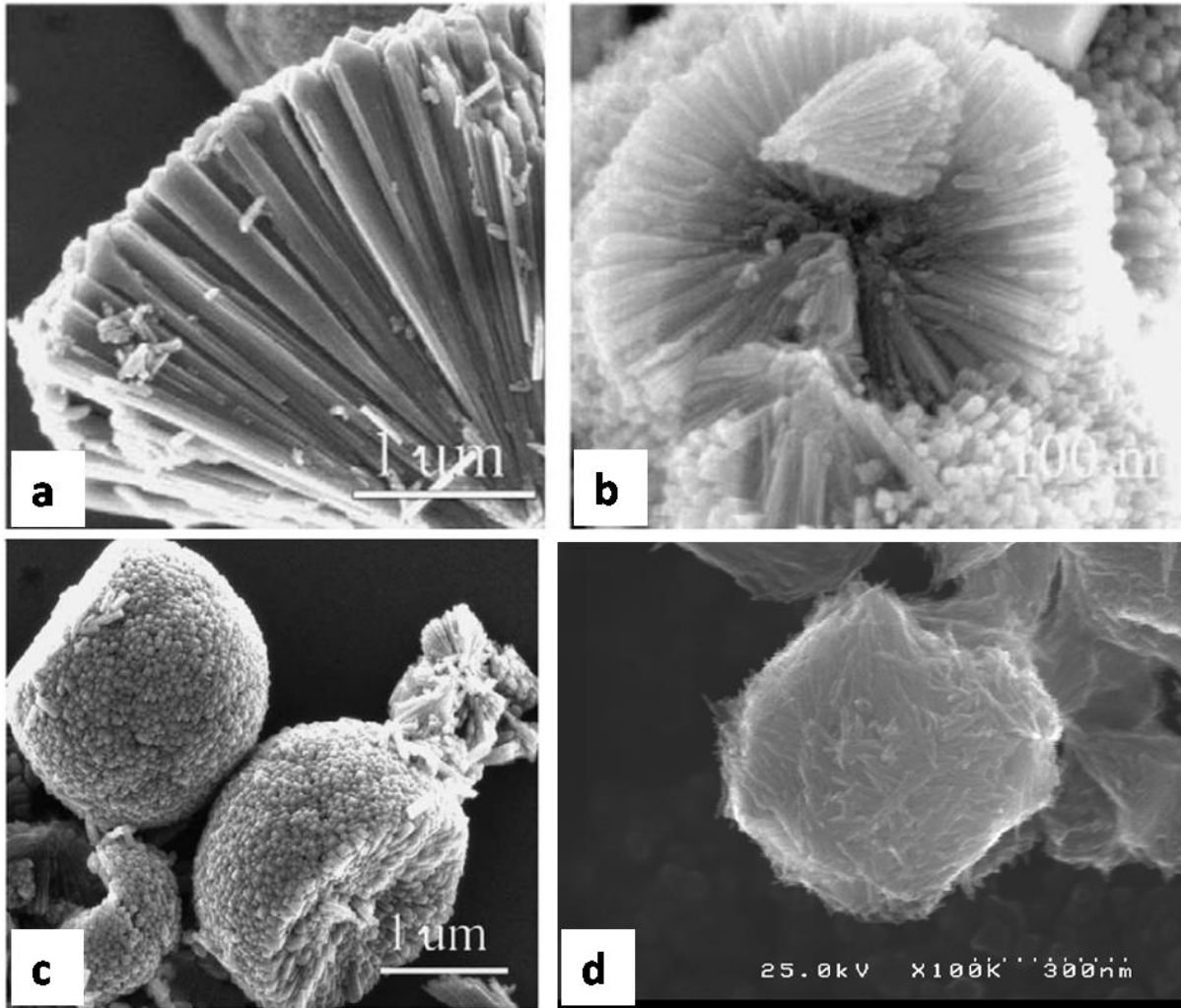


Figure 20 : Organisation de bâtonnets de rutile par spray-drying. a, b et c : organisation radiale. (Han, et al., 2006) d : organisation parallèle à la surface de la goutte

A travers cet exemple, il est possible de se rendre compte de la complexité du contrôle de l'organisation de particules tubulaires dans une goutte, ou plus généralement en trois dimensions. Or, comme dans le cas de membranes, l'alignement de ces particules contrôlera une partie des propriétés du matériau final, par exemple dans le cas de matériaux de type core shell il contrôlera l'accès au cœur du matériau, c'est pourquoi la compréhension et le contrôle de cette organisation sont primordiaux.

Peu de résultats ont été reportés quant à l'organisation des nanotubes d'imogolites. Une étude met cependant en évidence la possibilité de les utiliser comme base d'un matériau type core-shell par assemblage couche par couche autour de billes de polystyrène (Kuroda, et al., 2008). C'est le seul cas d'imogolite organisés en trois dimensions référencé à ce jour.

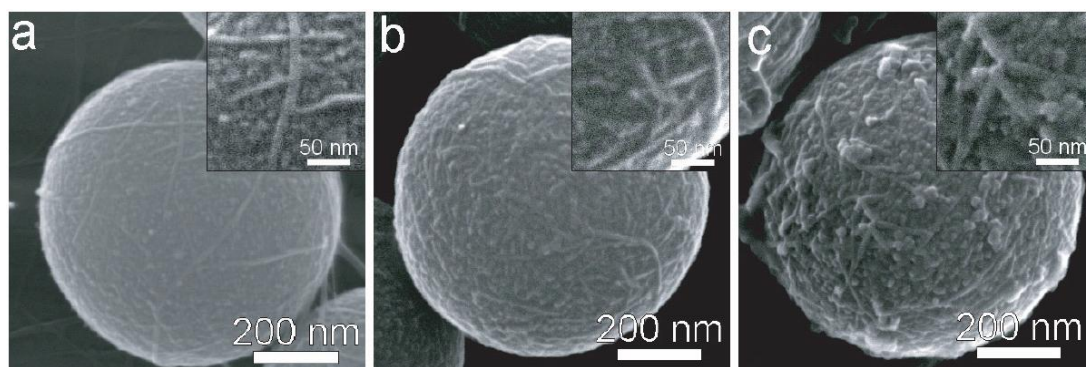


Figure 21 : Assemblage d'imogolites autour d'une bille de polystyrène. Effet du traitement thermique sur la couche d'imogolites (Kuroda, et al., 2008)

1.7 Conclusions et objectifs de la thèse

Bien que connus depuis plus de 40 ans, les nanotubes d'imogolite ne sont actuellement pas les plus connus et les plus utilisés des nanotubes inorganiques, et ce malgré des qualités rares telle que leur grande monodispersité en diamètre. Ceci peut en partie s'expliquer par la difficulté de les synthétiser en grande quantité, rendant complexes les techniques de mesure *in situ* et limitant la production nécessaire pour le développement d'applications. Les récentes améliorations des modes de synthèse, d'une part par la mise en évidence de la cinétique de croissance très lente en concentration élevée, et d'autre part par l'élargissement des recherches à différents analogues tels que les analogues au germanium, relancent l'intérêt pour ces nanotubes inorganiques au sein de nouvelles technologies.

Les premiers résultats sur les Ge-imogolites ont montré que leur structure était très proche de celle des Si-imogolite, établie par Cradwick (Cradwick, et al., 1972), aux modifications de dimensions près. Cependant, de par leur fragilité, ces tubes n'ont jamais été observés à haute résolution et des incertitudes demeurent, par exemple pour le calcul des spectres d'IR ou de DRX. Le premier objectif de ce travail sera ainsi d'explorer plus en détail cette structure, en utilisant les techniques classiques pour l'étude des imogolites évoquées dans ce chapitre, mais également en développant de nouvelles techniques d'analyse permettant d'acquérir des données mieux résolues (cryo-microscopie) ou d'aborder la question de la structure avec un nouvel œil (diffusion centrale des rayons X).

Deux approches existent pour la description du mécanisme de nucléation et de croissance des imogolites, et bien que les arguments expérimentaux aillent en faveur d'un mécanisme de collage de précurseurs préformés, la structure des proto-imogolites n'est à l'heure actuelle qu'une structure supposée mais jamais réellement observée. Quelle est la structure réelle de ces particules ? Quel est leur rôle dans la croissance des nanotubes ? Le deuxième objectif de ce travail sera d'observer et de quantifier la croissance de tubes afin de comprendre le rôle des différents éléments de la synthèse et de proposer par la suite un modèle de croissance permettant de rendre compte des données expérimentales.

Enfin, peu d'études ont été menées sur les méthodes d'assemblage et d'organisation des imogolites. Et pourtant, ceci constitue une étape indispensable pour la plupart des applications éventuelles, car une partie des propriétés du matériau final dépend de la manière dont les briques élémentaires de ce matériau, en l'occurrence les imogolites, sont faites. Le troisième et dernier objectif sera d'explorer différents cas d'organisation des imogolites et de caractériser leur comportement dans ces conditions.

1.8 Bibliographie

Abidin Z., Matsue N. and Henmi T. Differential formation of allophane and imogolite: experimental and molecular orbital study [Journal] // Journal Of Computer-Aided Materials Design. - [s.l.] : Springer, 2007. - Vol. 14. - pp. 5-18.

Bac B. H. [et al.] Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors [Journal] // Chemical Communications. - [s.l.] : Royal Soc Chemistry, 2009. - pp. 5740-5742.

Barron P. F. [et al.] Detection Of Imogolite In Soils Using Solid-State Si-29 Nmr [Journal] // Nature. - [s.l.] : Macmillan Magazines Ltd, 1982. - Vol. 299. - pp. 616-618.

Bykov V. T., Lukyanovich V. M. and Radushkevitch L. V. *Prirodnye Sorbenty Dalnego Vostoka .1. Elektronno-Mikroskopicheskie Issledovaniya Prirodnkh Sorbentov [Journal] // Izvestiya Akademii Nauk Sssr-Seriya Khimicheskaya. - [s.l.] : Mezhdunarodnaya Kniga, 1952. - pp. 406--\&.

Cradwick P. D. [et al.] Imogolite, A Hydrated Aluminum Silicate Of Tubular Structure [Journal] // Nature-Physical Science. - [s.l.] : Stockton Press Ltd, 1972. - Vol. 240. - pp. 187--\&.

Denaix L. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires: l'imogolite et les allophanes [Report] / Université Paris VI. - 1993.

Denaix L., Lamy I. and Bottero J. Y. Structure and affinity towards Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors [Journal] // Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 1999. - Vol. 158. - pp. 315-325.

Ermoshin V. A., Smirnov K. S. and Bougeard D. Molecular dynamics calculation of the vibrational spectra of OH groups in zeolites and on silica surfaces [Journal] // Surface Science. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 1996. - Vol. 368. - pp. 147-151.

Farmer V. C. [et al.] Imogolite And Proto-Imogolite In An Italian Soil Developed On Volcanic Ash [Journal] // Clay Minerals. - [s.l.] : Mineralogical Society, 1978. - Vol. 13. - pp. 271-274.

Farmer V. C. [et al.] Synthetic Imogolite - Properties, Synthesis, And Possible Applications [Journal] // Clay Minerals. - [s.l.] : Mineralogical Society, 1983. - Vol. 18. - pp. 459-472.

Farmer V. C., Fraser A. R. and Tait J. M. Characterization Of The Chemical Structures Of Natural And Synthetic Aluminosilicate Gels And Sols By Infrared Spectroscopy [Journal] // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - [s.l.] : Pergamon-Elsevier Science Ltd, 1979. - Vol. 43. - pp. 1417-1420.

Farmer V. C., Fraser A. R. and Tait J. M. Synthesis Of Imogolite - Tubular Aluminum Silicate Polymer [Journal] // Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications. - [s.l.] : Royal Soc Chemistry, 1977. - pp. 462-463.

Goodman B. A. [et al.] Structural Studies Of Imogolite And Allophanes By Al-27 And Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy [Journal] // Physics And Chemistry Of Minerals. - [s.l.] : Springer Verlag, 1985. - Vol. 12. - pp. 342-346.

Gustafsson J. P. The surface chemistry of imogolite [Journal] // Clays And Clay Minerals. - [s.l.] : Clay Minerals Society, 2001. - Vol. 49. - pp. 73-80.

Han Yi, Li Guicun and Zhang Zhikun Synthesis and optical properties of rutile TiO₂ microspheres composed of radially aligned nanorods [Journal] // Journal of crystal growth. - 2006. - Vol. 295. - pp. 50-53.

He J. B. [et al.] Self-Assembly of Tobacco Mosaic Virus at Oil/Water Interfaces [Journal] // Langmuir. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2009. - Vol. 25. - pp. 4979-4987.

Hiemstra T., Venema P. and VanRiemsdijk W. H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle [Journal] // Journal Of Colloid And Interface Science. - [s.l.] : Academic Press Inc Jnl-Comp Subscriptions, 1996. - Vol. 184. - pp. 680-692.

Hiemstra T., Yong H. and Van W. H. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides [Journal] // Langmuir. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 1999. - Vol. 15. - pp. 5942-5955.

Hu J. [et al.] The fused silicate route to protoimogolite and imogolite [Journal] // Journal Of Non-Crystalline Solids. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 2004. - Vol. 347. - pp. 224-230.

Jiravanichanun N. [et al.] Preparation of hybrid films of aluminosilicate nanofiber and conjugated polymer [Journal] // Synthetic Metals. - [s.l.] : Elsevier Science Sa, 2009. - Vol. 159. - pp. 885-888.

Koenderink G. H., J. S. G. and Philipse A. P. On the synthesis of colloidal imogolite fibers [Journal] // Journal Of Colloid And Interface Science. - [s.l.] : Academic Press Inc, 1999. - Vol. 216. - pp. 429-431.

Konduri S., Mukherjee S. and Nair S. Controlling nanotube dimensions: Correlation between composition, diameter, and internal energy of single-walled mixed oxide nanotubes [Journal] // Acs Nano. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2007. - Vol. 1. - pp. 393-402.

Konduri S., Mukherjee S. and Nair S. Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes [Journal] // Physical Review B. - [s.l.] : American Physical Soc, 2006. - Vol. 74. - p. 033401.

Koppel D. E. Analysis Of Macromolecular Polydispersity In Intensity Correlation Spectroscopy - Method Of Cumulants [Journal] // Journal Of Chemical Physics. - [s.l.] : Amer Inst Physics, 1972. - Vol. 57. - pp. 4814-&.

Kuc A. and Heine T. Shielding Nanowires and Nanotubes with Imogolite: A Route to Nanocables [Journal] // Advanced Materials. - [s.l.] : Wiley-V C H Verlag Gmbh, 2009. - Vol. 21. - pp. 4353-+.

Kuroda Y. and Kuroda K. Layer-by-layer assembly of imogolite nanotubes and polyelectrolytes into core-shell particles and their conversion to hierarchically porous spheres // Layer-by-layer assembly of imogolite nanotubes and polyelectrolytes into core-shell particles and their conversion to hierarchically porous spheres. - [s.l.] : Iop Publishing Ltd, 2008. - Vol. 9. - p. 025018.

Levard C. [et al.] Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes [Journal] // Journal Of The American Chemical Society. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2009. - Vol. 131. - pp. 17080--+.

Levard C. [et al.] Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube [Journal] // Journal Of The American Chemical Society. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2008. - Vol. 130. - pp. 5862--+.

Levard C. Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques [Report] / Université Paul Cezanne. - 2008.

Mukherjee S., Bartlow V. A. and Nair S. Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions [Journal] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2005. - Vol. 17. - pp. 4900-4909.

Mukherjee S., Kim K. and Nair S. Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles [Journal] // Journal Of The American Chemical Society. - 2007. - Vol. 129. - pp. 6820-6826.

Onsager L. The Effects Of Shape On The Interaction Of Colloidal Particles [Journal] // Annals Of The New York Academy Of Sciences. - [s.l.] : New York Acad Sciences, 1949. - Vol. 51. - pp. 627-659.

P. J. C. and Davidson P. New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties [Journal] // Advanced Materials. - [s.l.] : Wiley-V C H Verlag Gmbh, 2000. - Vol. 12. - pp. 9--+.

Pauling L. The structure of the chlorites [Journal] // Proceedings of the National Academy of Science. - 1930. - Vol. 16. - pp. 578-582.

Smirnov K. S. and Bougeard D. A molecular dynamics study of structure and short-time dynamics of water in kaolinite [Journal] // Journal Of Physical Chemistry B. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 1999. - Vol. 103. - pp. 5266-5273.

Tenne R. [et al.] Polyhedral And Cylindrical Structures Of Tungsten Disulfide [Journal] // Nature. - [s.l.] : Macmillan Magazines Ltd, 1992. - Vol. 360. - pp. 444-446.

Wada K. [et al.] Imogolite And Allophane Formed In Saprolite Of Basalt On Maui, Hawaii [Journal] // Clays And Clay Minerals. - [s.l.] : Clay Minerals Society, 1972. - Vol. 20. - pp. 375--\&.

Wada K. and Yoshinaga.N Structure Of Imogolite [Journal] // American Mineralogist. - [s.l.] : Mineralogical Soc Amer, 1969. - Vol. 54. - pp. 50-71.

Wada S. and Wada K. Effects Of Substitution Of Germanium For Silicon In Imogolite [Journal] // Clays And Clay Minerals. - [s.l.] : Clay Minerals Society, 1982. - Vol. 30. - pp. 123-128.

Wada S. I., Eto A. and Wada K. Synthetic Allophane And Imogolite [Journal] // Journal Of Soil Science. - [s.l.] : Blackwell Science Ltd, 1979. - Vol. 30. - pp. 347--\&.

Wilson M. A., H. G. S. and Taylor R. C. Tetrahedral rehydration during imogolite formation [Journal] // Journal Of Non-Crystalline Solids. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 2001. - Vol. 296. - pp. 172-181.

Yang H. X., Wang C. and Su Z. H. Growth mechanism. of synthetic imogolite nanotubes [Journal] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2008. - Vol. 20. - pp. 4484-4488.

Chapitre 2

Acquisition et traitement des données expérimentales

Table des matières

2.1	Introduction.....	44
2.2	Synthèse des Ge-imogolites	44
2.2.1	Mode de synthèse	44
2.2.2	Traitements post-synthèse.....	45
2.2.2.1	Lyophilisation.....	45
2.2.2.2	Concentration.....	45
2.3	Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	47
2.3.1	Principes généraux	47
2.3.1.1	Intensité absolue	47
2.3.1.2	Angle de diffusion et vecteur diffusion	48
2.3.1.3	Expression de l'intensité dans le cas de particules dispersées	49
2.3.1.4	Effet de la polydispersité.....	51
2.3.2	Traitement des données SAXS.....	52
2.3.2.1	Le contraste électronique.....	52
2.3.2.2	Rayon de Guinier	53
2.3.2.3	Invariant.....	53
2.3.3	Caractérisation en SAXS de nanotubes d'imogolites	54
2.3.3.1	Montages expérimentaux utilisés	54
2.3.3.2	Montage pour le suivi in situ	56
2.3.3.3	Calage des courbes expérimentales.....	56
2.4	Cryo-microscopie électronique en transmission.....	57
2.4.1	Préparation des échantillons.....	57
2.4.2	Principe de fonctionnement du microscope	60
2.4.3	Traitement des images de cryo-MET.....	60
2.4.4	Limites d'utilisation de la cryo-MET	61
2.4.4.1	Endommagement des structures sous faisceaux.....	61
2.4.4.2	Distorsion liée à la sous-focalisation	63
2.5	Microscopie à force atomique	64
2.5.1	Principe.....	64
2.5.2	Préparation et observation des échantillons	65
2.5.2.1	Préparation.....	65
2.5.2.2	Observation	66

2.5.3	Traitement des images	67
2.5.3.1	Mesures de dimensions.....	67
2.5.3.2	Modes de représentation des résultats	68
2.5.4	Limites de la microscopie AFM.....	68
2.5.4.1	Convolution par la pointe	68
2.5.4.2	Adsorption sur la lame de mica	69
2.6	Bibliographie.....	70

2.1 Introduction

De nombreuses méthodes de caractérisation ont été utilisées depuis la découverte des imogolites afin d'en décrire la structure et les propriétés. Pour notre étude sur les Ge-imogolites, nous avons essentiellement utilisé la diffusion centrale des rayons X, la microscopie électronique en transmission et la microscopie à force atomique. Ce sont ces techniques qui seront décrites dans ce chapitre, afin de préciser la manière dont nous avons procédé pour acquérir et exploiter les données. Le protocole de synthèse des nanotubes de Ge-imogolites est également décrit.

Il est à noter que d'autres techniques ont été utilisées dans le but d'affiner cette caractérisation : Spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, EXAFS, analyse gravimétrique, isothermes d'adsorption ou encore zétamétrie. Chacune de ces techniques sera présentée dans les chapitres suivants dans les paragraphes concernés. Dans ce chapitre-ci, seules les techniques les plus utilisées au cours du travail de thèse et qui seront récurrentes au fil de ce manuscrit sont détaillées.

2.2 Synthèse des Ge-imogolites

2.2.1 Mode de synthèse

La synthèse des Ge-imogolites est effectuée selon la méthode décrite par Levard et al (Levard, et al., 2008) à partir de perchlorate d'aluminium $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ et d'éthoxyde de germanium $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (noté également $\text{Ge}(\text{OEt})_4$) selon l'équation bilan :



On prépare la solution de perchlorate d'Aluminium à une concentration C à laquelle est ajoutée l'éthoxyde de Ge tel que $n(\text{Al})/n(\text{Ge}) = 2$. Ce mélange est immédiatement hydrolysé par de la soude à concentration C d'un volume tel que le rapport d'hydrolyse, défini comme la quantité de soude apportée par rapport à la quantité d'Al initiale OH/Al , soit égal à 2. La soude est ajoutée goutte à goutte. On observe un précipité blanc, l'agitation est maintenue et la solution laissée telle quelle jusqu'à la redissolution complète du précipité. Cette étape d'agitation peut durer de 2h à une nuit complète, selon les concentrations initiales. La solution redevenue translucide est alors chauffée à 90°C en étuve ou au moyen d'un bain thermostaté dans le cas du suivi *in situ* (voir paragraphe 2.3.3.2).

Le temps nécessaire à la croissance des tubes est déterminé par SAXS : lorsque le signal n'évolue plus, la croissance est considérée comme finie. Les solutions de nanotubes sont ensuite dialysées sur membrane 8-10kDa dans une solution d'eau milliQ pendant une semaine environ. La solution de dialyse est changée 2 fois par jour, puis 1 fois par jour en fin de dialyse. Le temps nécessaire à la dialyse a été déterminé par suivi conductimétrique : lorsque la conductimétrie de l'eau de dialyse n'évolue plus, la dialyse est considérée comme terminée.

Par la suite, les différents échantillons seront distingués par la concentration initiale en $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ utilisée pour la synthèse. Cette concentration peut varier de 0.1mol/L à 1mol/L et ne tient pas

compte du facteur de dilution apporté par l'hydrolyse. Ce facteur de dilution est de 3 dans le cas des synthèses à rapport d'hydrolyse $R=2$. Ainsi une synthèse effectuée à partir d'une solution d' $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ à 0,5mol/L sera dite « à 0,5M ».

Exemple d'une synthèse dite « à 0,5 mol/L » :

- $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$: 10mL à 0,5M
- $\text{Ge}(\text{OEt})_4$: 555 μL
- NaOH : 20mL à 0,5M (dans le cas d'un rapport hydrolyse $R=2$)
- Temps nécessaire à la dissolution du précipité : deux heures environ
- Durée de synthèse : 80h

2.2.2 Traitements post-synthèse

2.2.2.1 Lyophilisation

Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir les imogolite sous forme solide et non sous forme dispersée en solution. Une étape supplémentaire de lyophilisation est alors effectuée.

La lyophilisation consiste en la sublimation de l'eau de la dispersion de nanotubes dans des conditions de très faible température (-56°C) et pression (0.006mbar). Les solutions sont préalablement congelées par trempage dans l'azote liquide afin de figer le système et d'empêcher l'ébullition de l'eau lors de l'insertion dans le lyophilisateur. Plusieurs jours sont souvent nécessaires pour éliminer l'intégralité de l'eau, et même après plusieurs jours il est difficile de s'assurer qu'il n'en reste pas au sein de la microporosité.

En fin de lyophilisation, on obtient une poudre blanche très peu dense et très volatile.

Cette étape est nécessaire pour les analyses de DRX, FTIR, gravimétrie d'adsorption ou encore thermogravimétriques.

2.2.2.2 Concentration

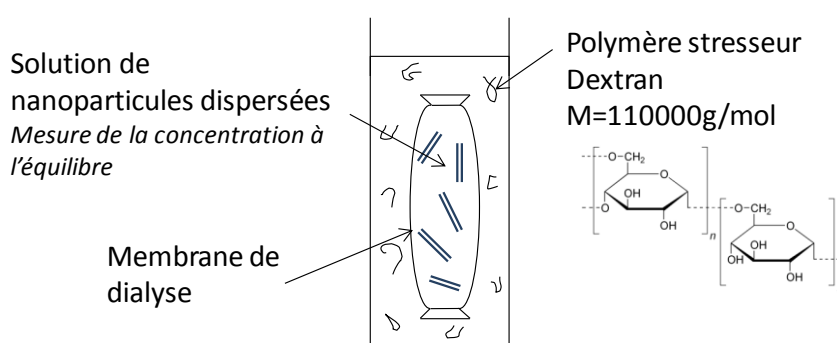
La concentration des solutions d'imogolites est faite par nanofiltration ou par compression osmotique.

Les solutions sont nanofiltrées sur membrane 10kDa grâce au maintien d'une pression de 2 bars en amont. Des mesures de volume avant et après filtration permettent de calculer le facteur de concentration.

Lorsqu'une membrane semiperméable sépare deux compartiments, l'un contenant une dispersion de nanoparticules et l'autre son solvant, le solvant a tendance à passer d'un compartiment vers l'autre de façon à diluer la dispersion. Cela se traduit par une montée hydrostatique de la pression, et à

l'équilibre, la pression supplémentaire du côté de la dispersion est appelée pression osmotique. L'équilibre osmotique est atteint lorsque les potentiels chimiques des espèces pouvant traverser sont égaux de part et d'autre de la membrane.

Lors d'une compression par stress osmotique, une pression osmotique est établie entre la dispersion de nanoparticules et un réservoir contenant un polymère dit « stresser » ayant une certaine capacité à attirer l'eau de la dispersion. Lors de la mise en contact de ces deux solutions via une membrane de dialyse, l'eau, mais également les petites molécules et les espèces ioniques, peuvent traverser la membrane et vont quitter la solution de nanoparticules dispersées vers la solution contenant le polymère, jusqu'à ce que l'équilibre osmotique soit atteint. Le volume de la dispersion diminue, et la concentration de la dispersion augmente.



Le polymère utilisé ici est du Dextran® de masse moléculaire 110000g/mol, dont l'intérêt majeur est que sa pression osmotique en fonction de sa concentration est très bien calibrée. La connaissance exacte de la quantité de polymère en solution donne ainsi accès à la pression osmotique qui s'établit entre les deux solutions, ce qui permet à l'équilibre de contrôler la pression osmotique de la dispersion de nanoparticules.

Si l'on exprime en fraction volumique la quantité c_D de Dextran dissoute dans le réservoir, la pression osmotique qui s'établit est régie par les équations suivantes :

$$\text{Log}(\Pi) = 0.385 + 2.185 c_D^{0.2436} \text{ pour } c_D < 10\%$$

$$\text{Log}(\Pi) = 0.872 + 1.657 c_D^{0.3048} \text{ pour } c_D > 10\%$$

Cette technique a l'avantage de concentrer des solutions à l'équilibre, ce qui permet de concentrer ou diluer des dispersions de façon douce et contrôlée. Cependant, il faut veiller à chaque fois que cet équilibre soit bien atteint, ce qui demande des temps d'attente élevés.

En pratique, une solution d'imogolites est introduite dans une membrane de dialyse et plongée dans une solution contenant du Dextran en quantité connue. Cette solution est changée une à deux fois par jour, de façon à limiter la dilution par l'eau traversant la membrane. Au bout d'une semaine, la solution de Dextran est changée encore une fois, puis le système est laissé tel quel pendant une

semaine afin d'atteindre l'équilibre. En fin de compression, la concentration en nanoparticules est mesurée par pesée, et les solutions sont rapidement analysées en diffusion des rayons X.

Dans certains cas, l'opération inverse de la compression est effectuée (décompression osmotique) afin d'observer la réversibilité de l'étape de concentration. La décompression suit le même mode opératoire pour assurer l'établissement des équilibres.

2.3 Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

2.3.1 Principes généraux

2.3.1.1 Intensité absolue

La technique de diffusion de rayons X permet de caractériser un matériau traversé par un rayonnement en fonction de l'intensité qu'il diffuse (Figure 1).

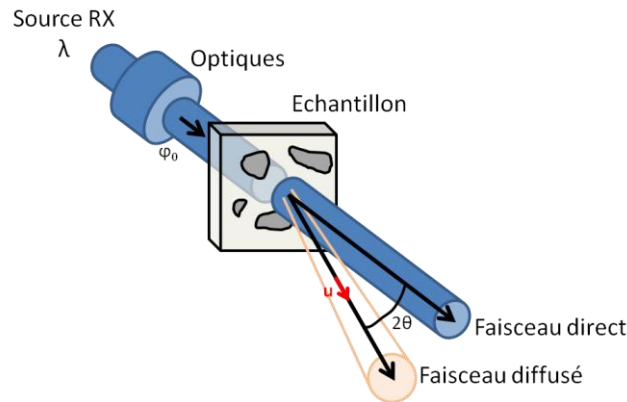


Figure 1: Schéma de fonctionnement des expériences de diffusion de rayons X

En effet, lorsqu'un échantillon d'un volume V et d'une épaisseur e_s est éclairé par un rayonnement cohérent (rayons X ou neutrons) de flux N_0 coups/s, la partie du flux ΔN qui est diffusée élastiquement dans la direction \vec{u} avec un angle solide $\Delta\Omega$ est donnée par la relation :

$$\Delta N = N_0 T \frac{e_s}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{u}) \Delta\Omega \quad (1)$$

Avec T la transmission de l'échantillon et $d\sigma/d\Omega(\vec{u})$ la section efficace de diffusion caractéristique de l'interaction électrostatique entre le matériau et le rayonnement.

Ce flux s'exprime en coups par seconde, mais afin de s'affranchir des paramètres propres au montage tels que la valeur de l'angle solide de détection ou encore l'épaisseur de l'échantillon, on utilise l'intensité absolue de diffusion, définie comme la section efficace de diffusion par unité de volume et d'angle solide :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} (\vec{u}) = \frac{\Delta N}{N_0} \frac{1}{T e_s \Delta\Omega} \quad (2)$$

Avec

- I : intensité absolue dans la direction u
- $d\sigma/d\Omega$: section efficace de diffusion par unité d'angle solide
- N_0 : nombre de photons arrivant sur l'échantillon
- ΔN : nombre de photons diffusés par seconde dans l'angle solide $\Delta\Omega$
- T : transmittance de l'échantillon
- e_s : épaisseur réelle de l'échantillon, obtenue à partir de T en supposant une loi de Beer-Lambert $T=e^{-\mu e}$ nécessitant donc la connaissance du coefficient d'absorption linéaire μ du matériau μ pour la longueur d'onde des rayons X du montage.

La mesure de l'intensité absolue requière donc une mesure de l'épaisseur de l'échantillon e_s ainsi que sa transmission T . Par ailleurs, la mesure de l'angle solide nécessite une bonne définition de la géométrie du montage expérimental, et la mesure de la grandeur $\Delta N/N_0$ demande une efficacité de mesure comparable pour le faisceau direct et le faisceau diffusé. Le faisceau diffusé étant généralement bien moins intense que le faisceau direct, il est nécessaire d'utiliser des échantillons de référence dont ce rapport $\Delta N/N_0$ est précisément connu. L'eau est généralement utilisée en diffusion de rayons X.

2.3.1.2 Angle de diffusion et vecteur diffusion

Expérimentalement, on obtient l'intensité en fonction de l'angle θ , ou plutôt en fonction du vecteur de diffusion q , grandeur qui permet de s'affranchir de la longueur d'onde λ à laquelle on effectue l'expérience et permet la comparaison entre des montages utilisant des longueurs d'onde différentes :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (3)$$

Une grande valeur de q correspondra donc à un petit élément diffusant, et inversement une faible valeur de q à un élément diffusant de taille supérieure. La diffusion aux petits angles permet ainsi la détermination de la forme, la taille ou l'état de dispersion de particules d'une taille comprise entre 2 et 100nm (Figure 2).

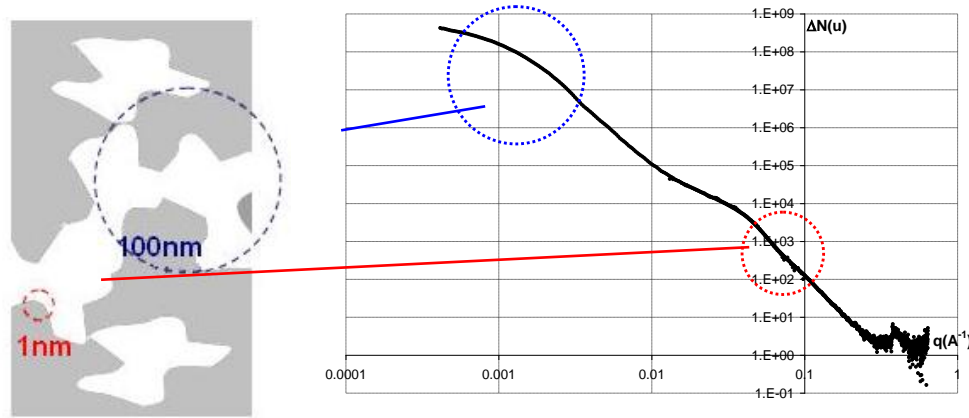


Figure 2 : Correspondance entre la valeur du vecteur de diffusion et la dimension caractéristique de l'objet diffusant

2.3.1.3 Expression de l'intensité dans le cas de particules dispersées

2.3.1.3.1 Facteur de forme

Dans le cas de la diffusion par un ensemble de particules, il faut tenir compte de leur concentration au sein de la dispersion.

Considérons d'abord le cas où les particules sont diluées et suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles. Dans ce cas, l'intensité totale est égale à la somme des intensités diffusées individuellement.

Dans une orientation donnée, l'amplitude de l'intensité diffusée par une particule homogène de densité $\rho(\vec{r})$ est donnée par la relation (4):

$$a(\vec{q}) = \int_{V_{part}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = f(\vec{q}) \quad (4)$$

$$\text{L'intensité de la particule est ensuite calculée : } I_{part}(\vec{q}) = a(\vec{q})a^*(\vec{q}) = V_{part}^2 P(\vec{q}) \quad (5)$$

Avec $P(\vec{q})$ le facteur de forme de la particule :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_{part}^2} \iint_{V_{part}} \rho(\vec{u})\rho(\vec{v}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{u}-\vec{v})} d\vec{u}d\vec{v} \quad (6)$$

La somme de ces intensités sur l'ensemble des particules donne l'intensité totale d'une suspension contenant N particules identiques de volume V : $I_m(\vec{q}) = \frac{N}{V} V_{part}^2 P(\vec{q}) = \varphi V_{part} P(\vec{q})$, avec φ fraction volumique en particules dans la dispersion. Dans le cas où la dispersion est composée de N particules identiques orientées aléatoirement, le calcul de l'intensité se fait par intégration sur l'ensemble des directions de l'intensité d'une particule.

Le facteur de forme est caractéristique des particules et rend compte de l'effet de leur forme sur l'intensité qu'elles diffusent. Une particule sphérique et une particule cylindrique auront ainsi deux facteurs de forme différents, et il est possible par fit du diagramme de diffusion de déterminer la forme d'une particule.

Dans le cas de particules sphériques, le facteur de forme s'exprime $P(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right]^2$. Ce facteur de forme s'annule chaque fois que $\tan(qR) = qR$, et la courbe présente des oscillations régulières dont le rapport des minima vaut $\sqrt{3}$.

Dans le cas de particules cylindriques $P(q) = 4 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH \cos(\alpha))}{[qH \cos(\alpha)]^2} \frac{J_1(qR \sin(\alpha))}{[qR \cos(\alpha)]^2} \sin(\alpha) d\alpha$, avec J_1 la fonction de Bessel de premier ordre. La courbe d'intensité obtenue à partir de ce $P(q)$ s'annule quand $J_1(qR) = qR$. Des variations à ce cas peuvent ensuite être considérées : cylindre plein ou creux, voire multicouches, auquel cas il est nécessaire d'établir un profil de densité électronique à partir des densités de chaque couche.

La Figure 3 présente trois exemples de facteurs de forme.

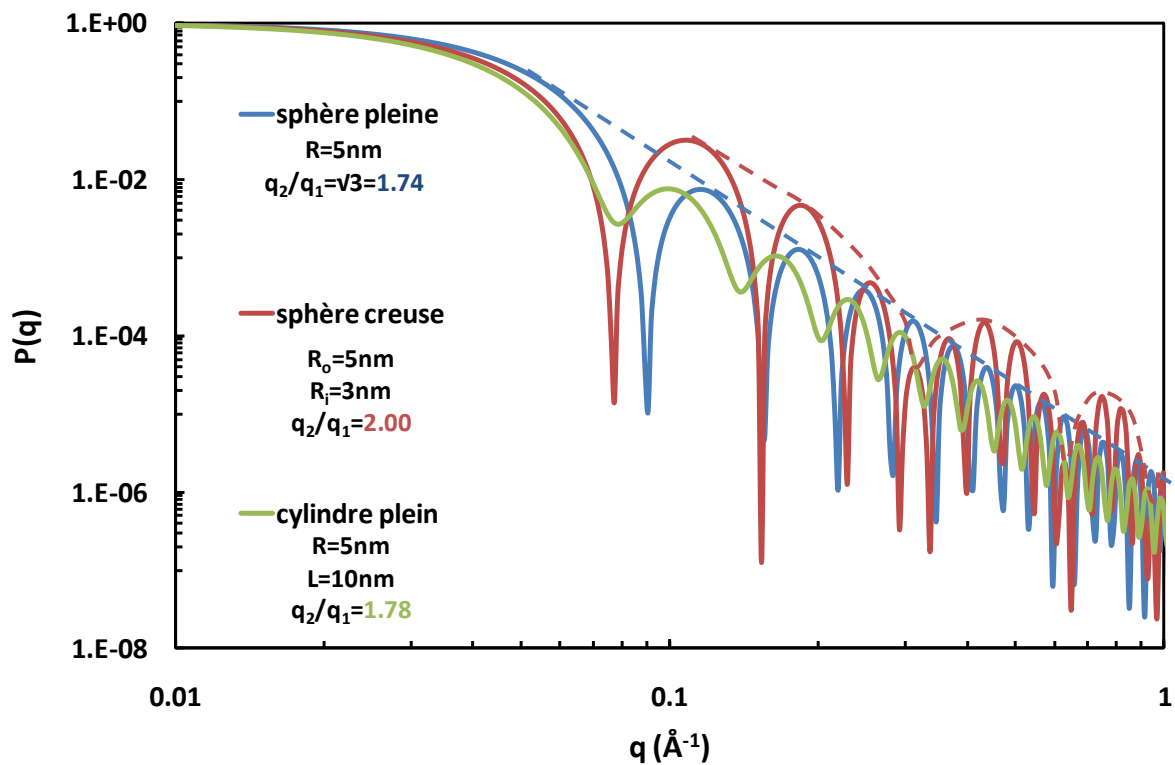


Figure 3 : Facteurs de forme d'une sphère pleine, une sphère creuse et un cylindre plein.

Pour chacune des structures calculées ici, le facteur de forme est différent, ce qui est particulièrement visible sur la forme des oscillations et la position relative des minima. Ainsi, si l'on compare le cas de la sphère pleine et de la sphère creuse, on constate que la position relative des deux premiers minima q_2/q_1 n'est pas la même, mais également que la forme des oscillations diffère :

dans le cas plein, la décroissance du maximum de ces oscillations (représentée en pointillés) est monotone alors que dans le cas creux, ce maximum oscille lui-même. Par ailleurs, si l'on compare les cas sphériques et le cas cylindrique, on remarque que les oscillations sont beaucoup plus creusées pour les sphères que pour les cylindres.

Le facteur de forme contient donc toutes les informations structurales sur les particules considérées individuellement, mais ne tient pas compte des interactions pouvant s'établir entre ces particules au sein de la dispersion.

2.3.1.3.2 Facteur de structure

Si l'on considère le cas plus courant où les particules interagissent entre elles, le calcul de l'intensité diffusée contient un terme supplémentaire appelé facteur de structure $S(q)$ tel que

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_V g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (7)$$

Avec $g(r)$ la fonction de corrélation des centres de masse des particules. Ce facteur $S(q)$ est caractéristique des interactions entre les particules et permet de rendre compte par exemple des effets d'écrantage ou des contributions des contre-ions présents en solution. C'est également à travers ce facteur que vont s'exprimer l'agrégation ou l'organisation des particules.

Finalement, on obtient pour l'intensité diffusée (Hansen, et al., 1976)

$$I(\vec{q}) = \phi V_{part} P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (8)$$

2.3.1.4 Effet de la polydispersité

La prise en compte d'une polydispersité par exemple dans les dimensions des particules se fait en considérant différentes populations de dimension variable, l'intensité de l'ensemble résultant de la somme des intensités de chacune de ces populations calculée séparément.

Plus cette polydispersité est élevée, plus le facteur de forme est susceptible de varier d'une population à l'autre, ce qui a pour effet de lisser les courbes, en particulier la partie oscillante.

Par exemple, la Figure 4 illustre l'effet d'une polydispersité gaussienne du diamètre de cylindres creux sur leur courbe de diffusion. La distribution gaussienne est centrée sur le rayon externe 19.18Å et sa largeur à mi hauteur est variable et reportée en légende du graphique (valeur en Å).

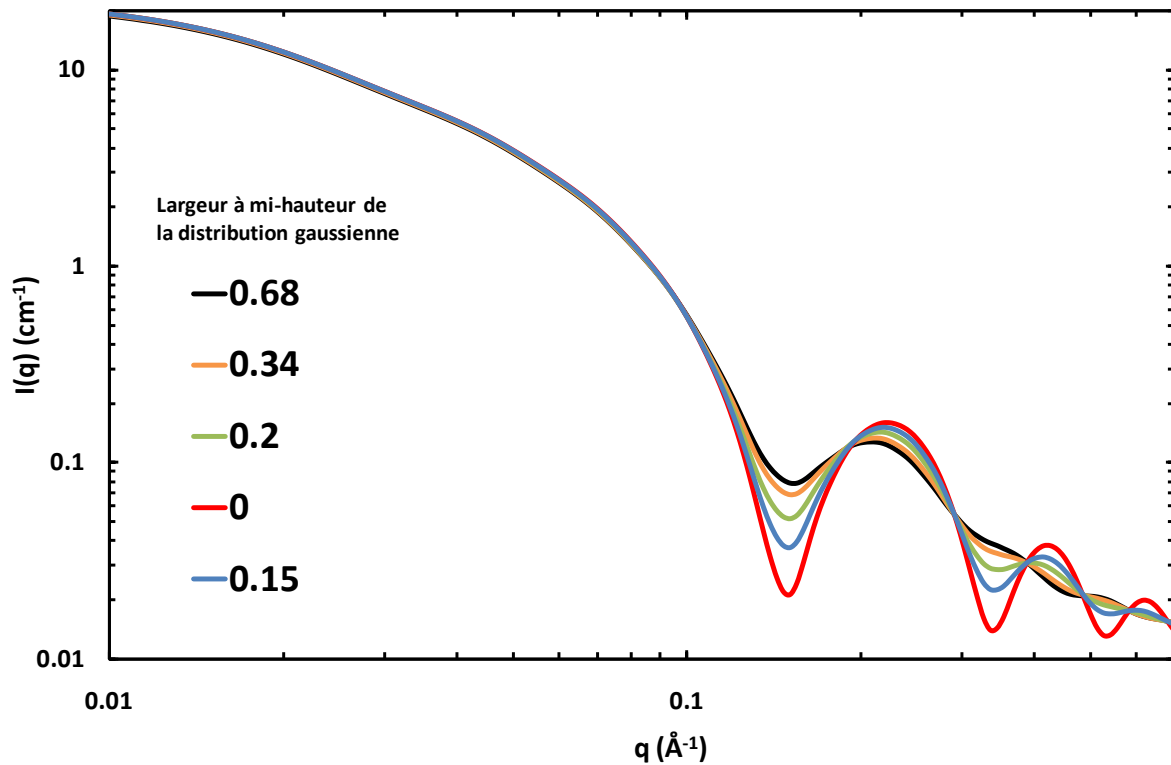


Figure 4 : Courbes SAXS calculées pour des cylindres creux en considérant une distribution de diamètre gaussienne de largeur à mi-hauteur variable (valeurs en Å).

Une polydispersité très faible (courbe rouge, largeur à mi-hauteur de la distribution $\sigma=0.035\text{\AA}$) donne des oscillations bien marquées, puis lorsque cette polydispersité augmente, ces oscillations sont de plus en plus lissées jusqu'à être difficiles à distinguer.

2.3.2 Traitement des données SAXS

2.3.2.1 Le contraste électronique

Il est nécessaire avant tout calcul de définir une notion qu'est le contraste. Tous les électrons de la matière interagissant avec les rayons X, la longueur de diffusion d'un matériau sera proportionnelle au nombre d'électrons qui le constituent. On se ramène alors à la densité de longueur de diffusion qui se définit comme le produit de la densité électronique par la longueur de diffusion de l'électron. A chaque matériau est associée une densité ρ , le contraste est alors la différence $\Delta\rho$ entre deux constituants d'un matériau (ou une particule et la phase qui l'entoure).

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré du contraste selon la loi :

$$I_m(\vec{q}) = \varphi(1 - \varphi)(\Delta\rho)^2 \int_V \gamma_0(r) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (9) \text{ avec } \gamma_0(r) \text{ la fonction de corrélation de l'échantillon}$$

2.3.2.2 Rayon de Guinier

Dans les régimes de petit vecteur de diffusion ($q \rightarrow 0$), le facteur de forme d'une suspension diluée de nanoparticules ne dépend que de leur rayon de giration. En effet si on effectue le développement limité de l'expression de $P(q)$, on ne garde à petit q que le premier terme, ce qui donne :

$$I_m(q) \approx \varphi V_{part} \left[1 - \frac{(qR_g)^2}{3} + \dots \right] \approx \varphi V_{part} e^{-(qR_g)^2/3} \quad (10)$$

Où R_g est le rayon de giration défini comme $R_g = \frac{1}{2} \frac{\int_{V_{part}} r^2 \gamma(r) dr}{\int_{V_{part}} \gamma(r) dr}$

Cette approximation, appelée approximation de Guinier (Guinier, et al., 1955), permet de mesurer les dimensions des objets diffusants à partir de la limite de leur courbe de diffusion à petits angles.

Il faut cependant garder à l'esprit que cette approximation n'est valable qu'aux faibles valeurs de q telles que $q \cdot R_g \ll 1$. Par ailleurs, l'hypothèse de suspensions à l'état dilué doit également être vérifiée afin de s'assurer que le facteur de structure $S(q)$ reste toujours négligeable devant le facteur de forme $P(q)$ des particules.

En pratique, le rayon de Guinier se mesure à partir des diagrammes de diffusion en traçant $\ln(I(q))$ en fonction de q^2 , et la pente de la droite obtenue vaut $R_g^2/3$.

2.3.2.3 Invariant

Le calcul du 2nd moment de l'intensité apporte des informations sur la fraction volumique d'éléments diffusants φ . Le 2nd moment se calcule à partir de l'intégration de la relation (9) sur l'ensemble des directions possibles prises par le vecteur diffusion :

$$Q = \int_0^\infty I_m(q) q^2 dq = 2\pi^2 \varphi (1 - \varphi) (\Delta\rho)^2 \quad (11)$$

Cette intégrale est encore appelée « invariant » (Porod, 1982) car sa valeur ne dépend pas de la structure mais uniquement de la fraction volumique et du contraste entre les particules et le milieu qui les entoure.

Les données expérimentales n'étant disponibles que sur une gamme de q dépendant du montage, le calcul de l'invariant à partir de données expérimentales nécessite deux extrapolations à petit et grand angle telles que :

$$Q = Q_0^{q_{min}} + Q_{q_{min}}^{q_{max}} + Q_{q_{max}}^\infty = Q_0^{q_{min}} + \int_{q_{min}}^{q_{max}} I_m(q) q^2 dq + Q_{q_{max}}^\infty \quad (12)$$

L'extrapolation à petit q se fait en considérant que l'intensité est constante en dessous de q_{min} selon la relation (12a) :

$$Q_0^{qmin} = \frac{q_{min}^3}{3} I_m(q_{min}) \quad (12a)$$

Cette correction est souvent faible devant la valeur totale de l'invariant.

Une extrapolation plus exacte par un régime de Guinier (supposant $q_{min} \cdot R_G \ll 1$) apporterait une correction du 2nd ordre :

$$Q_0^{qmin} \approx \frac{q_{min}}{3} I_0 \quad (12b)$$

Cette extrapolation nécessite de vérifier l'approximation de Guinier $q_{min} \cdot R_G \ll 1$, ce qui n'est pas toujours le cas. Par exemple, elle ne sera pas possible en cas d'aggrégation des particules (remontée de l'intensité à petit q).

L'extrapolation à grand q se fait à partir de la mesure du plateau de Porod en q^{-4} observé lorsque $q \rightarrow \infty$ selon la formule (12b) :

$$Q_{qmax}^\infty = q_{max}^3 I_m(q_{max}) \quad (12c)$$

Cette correction est plus importante, et peut dépasser 20% de la valeur globale de l'invariant. Elle n'est de plus possible que dans les cas où un régime de Porod est effectivement observé.

Lorsque ces deux extrapolations ne sont pas possibles, seule une valeur expérimentale de l'invariant peut être calculée, sur la gamme de q accessible expérimentalement [q_{min}, q_{max}]

2.3.3 Caractérisation en SAXS de nanotubes d'imogolites

2.3.3.1 Montages expérimentaux utilisés

Les expériences de diffusion de rayons X ont été effectuées sur différents montages expérimentaux.

Des montages expérimentaux de laboratoire, qui ont permis une caractérisation systématique des échantillons, mais avec un nombre de coup par seconde réduit par rapport aux montages synchrotron :

- Un montage à deux cristaux Ultra Small angle X-ray Scattering au LIONS (USAXS), couvrant une échelle de q allant de $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$
- Un montage SAXS (au LIONS) à collimation ponctuelle avec source au cuivre couvrant une échelle de q allant de $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ à $6 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. L'acquisition est faite grâce à un détecteur à gaz ou sur MAR.
- Un montage SAXS-WAXS (collaboration Pascale Launois et Julien Cambedouzou) à collimation ponctuelle avec source au cuivre couvrant une échelle de q allant de 0.5 \AA^{-1} à 1 \AA^{-1} . L'acquisition est faite sur plaque image.

Deux séries de caractérisation sur synchrotron (ESRF - ligne BM02 et Soleil - ligne SWING) ont permis de compléter ces analyses, en particulier à très grand angle pour la détermination des structures à l'échelle locale.

Chaque montage SAXS utilisé est préalablement calibré grâce à 2 échantillons de référence :

- Le tétradécanol (ou l'octadécanol) permet de déterminer précisément la distance échantillon-détecteur. En effet, son diagramme présente des pics très intenses dont les valeurs d'angle de diffusion sont parfaitement calibrées (Figure 5)

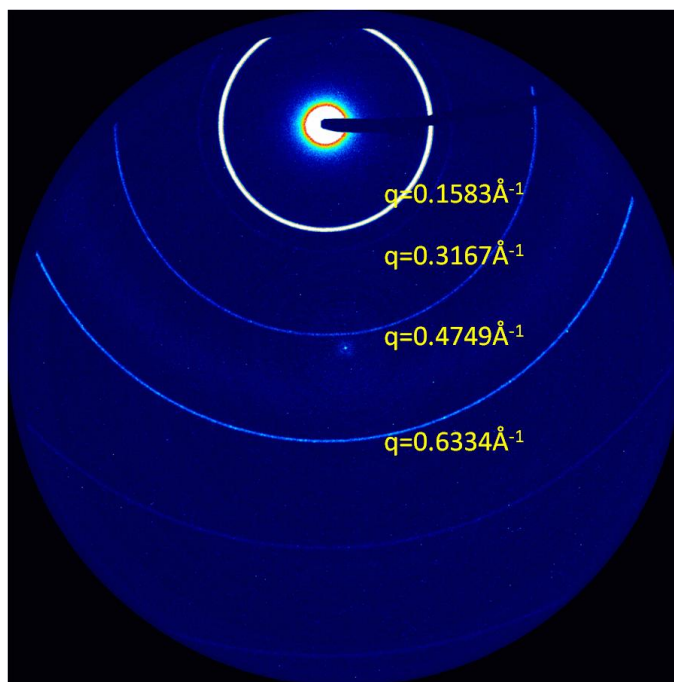


Figure 5 : cliché de diffusion du Tétradécanol et valeurs de q associées

- Le lupolen permet de calibrer l'intensité en échelle absolue. La courbe SAXS de ce polymère présente en effet un pic caractéristique à $0,03\text{\AA}^{-1}$ dont l'intensité est exactement de 6cm^{-1} . La calibration peut également être effectuée grâce à la mesure de la diffusion de l'eau qui vaut à 25°C 0.016cm^{-1} , mais l'utilisation du lupolen donne un résultat plus précis de par la valeur plus élevée de l'intensité absolue.

Les images sont acquises sur détecteur 2D à gaz, sur détecteur MAR ou sur Image plate. Le regroupement radial de ces images permet ensuite le calcul du profil d'intensité en fonction du vecteur diffusion q .

2.3.3.2 Montage pour le suivi in situ

Le suivi in situ de la croissance des nanotubes d'imogolite (voir chapitre 5) a nécessité quelques adaptations du montage expérimental de synthèse. La réaction est faite dans un réacteur maintenu à température de croissance par une circulation d'eau. L'eau, maintenue à 92°C par bain thermostaté, permet d'avoir un milieu réactionnel à la température $T=90^{\circ}\text{C}$.

A travers ce réacteur est maintenue en continu une circulation à travers la cellule d'analyse SAXS grâce à une pompe péristaltique. Le débit utilisé est élevé afin de limiter les variations de température lors de la circulation. Cependant, les tubes utilisés pour la circulation et la cellule en elle-même ne sont pas thermostatés, et les pertes de chaleur ne sont pas négligeables. Il est par conséquent difficile de contrôler précisément la température en cours de croissance. Etant donné le volume des tuyaux plus celui de la cellule (4mL) par rapport au volume du réacteur (30mL de solution), on peut considérer que la solution passe la majeure partie du temps à 90°C et que le temps pendant lequel elle se refroidit ($4/30=13\%$ du temps) est négligeable.

Le montage expérimental est représenté Figure 6

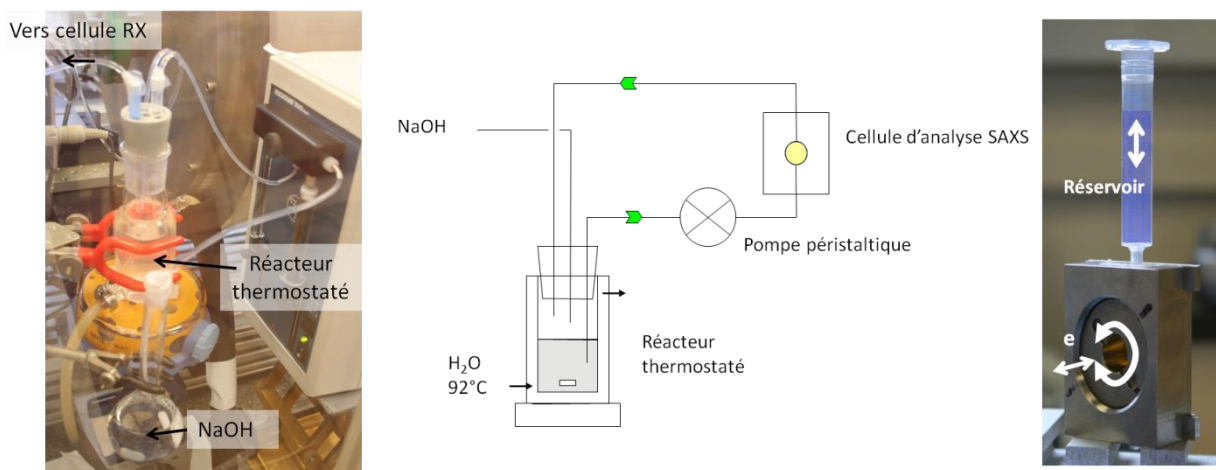


Figure 6 : Montage expérimental utilisé pour le suivi *in situ* de la croissance des nanotubes et cellule d'analyse SAXS à épaisseur variable

La cellule utilisée pour la caractérisation SAXS est une cellule à épaisseur variable avec deux fenêtres de kapton. L'épaisseur est réglée au moyen d'un pas de vis et contrôlée par mesure de la transmission de l'eau. Pour chaque échantillon, l'épaisseur est choisie de façon à obtenir une transmission de l'ordre de 30%, valeur de transmission optimale.

2.3.3.3 Calage des courbes expérimentales

L'intensité diffusée par un ensemble de N particules vaut $I(\vec{q}) = \varphi V_{part} P(\vec{q}) S(\vec{q})$. Pour caler les données expérimentales, il est donc nécessaire de connaître la concentration φ , le volume des particules, et de calculer les deux facteurs $P(q)$ et $S(q)$.

Dans notre cas, la concentration est une donnée expérimentale établie à partir du mélange initial des réactifs. Sa valeur est ajustable selon le rendement de la réaction.

On suppose initialement que les dispersions sont suffisamment diluées pour pouvoir négliger le facteur de structure. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement. Il reste alors le volume et le facteur de forme à calculer. Pour cela, on fait d'abord une hypothèse quant à la structure des particules, puis on calcule le volume de cette structure et son facteur de forme $P(q)$. Puis, la comparaison de l'intensité calculée avec l'intensité mesurée expérimentalement permet de valider ou non l'hypothèse initiale.

En pratique, un programme de minimisation écrit en Python permet de calculer l'intensité diffusée pour chacune de ces formes modèles et d'ajuster les caractéristiques de la structure (dimensions, profils de densité, polydispersité) de façon à correspondre au mieux aux données expérimentales. Un exemple de programme permettant le calcul des intensités absolues pour le cas des imogolites est reporté en annexe.

2.4 Cryo-microscopie électronique en transmission

L'observation des tubes en microscopie électronique est rendue difficile par leur grande fragilité. L'observation en microscopie électronique à transmission (MET) n'est pas possible à haute résolution sans détruire la structure. L'utilisation de la MET dans des conditions cryogéniques permet de pallier ce problème. Les tubes, emprisonnés dans la glace amorphe, résistent en effet à une dose plus élevée sous faisceau d'électron et leur observation détaillée devient possible.

2.4.1 Préparation des échantillons

Des grilles classiques de microscopie électronique en transmission sont utilisées comme support. Il s'agit de grilles de cuivre recouvertes de carbone et contenant des trous de $1\mu\text{m}$ de diamètre. Une ionisation préalable des grilles sous plasma permet de rendre le carbone hydrophile, limitant ainsi l'agrégation des particules sur les bords des trous. Cette étape d'ionisation doit cependant être faite la veille pour éviter tout problème de fragilisation de la glace amorphe comme cela peut être observé Figure 7.

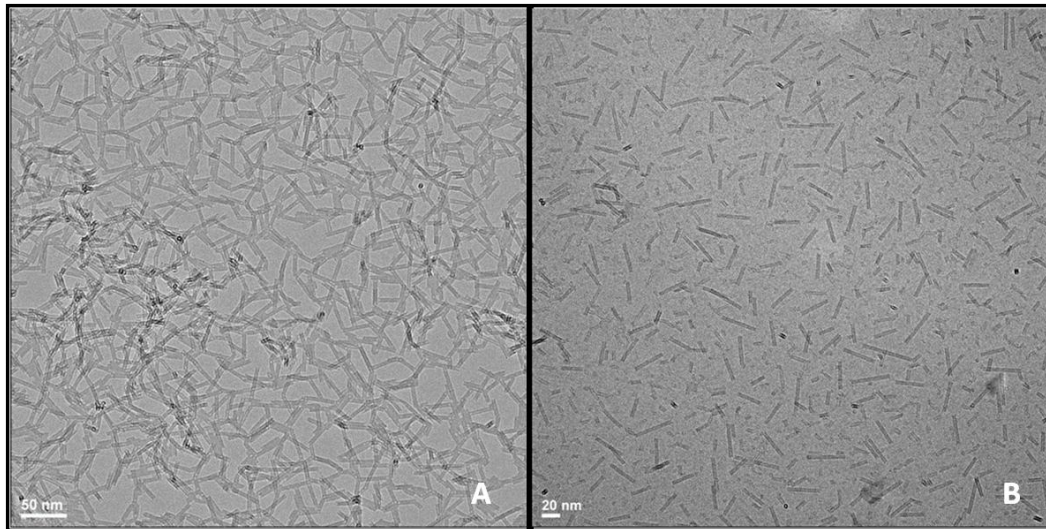


Figure 7 : Images cryo-MET d'un même échantillon déposé sur deux grilles différentes : la première (A) a été ionisée juste avant la préparation de l'échantillon, la seconde (B) et été ionisée la veille

Sur l'image A de la Figure 7, il n'y a en fait plus de glace entre les particules tubulaires, celle-ci a été endommagée par l'illumination de l'échantillon. Sur l'image B en revanche, la glace est bien présente et uniforme.

Le recours à la cryogénisation de la solution permet de figer le système dans la glace amorphe avant de le mettre sous vide. La glace obtenue doit être amorphe car seule une phase amorphe a un faible contraste électronique. Les cristaux d'une glace cristallisée empêcheraient la visualisation de l'échantillon, et donneraient un arrière plan non uniforme pour l'image. Des cristaux de glace cubique sont visibles Figure 8 et permettent de distinguer glace amorphe et glace cubique.

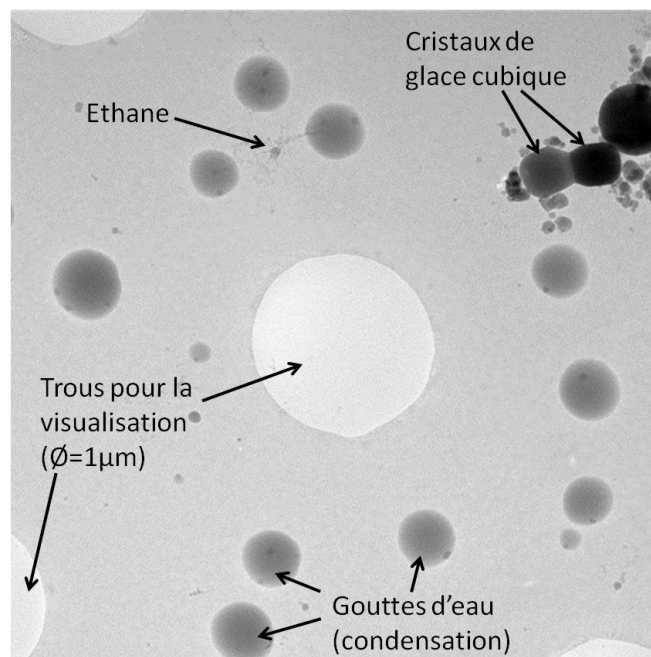


Figure 8 : cliché faible grossissement d'une grille de cryo-MET

La transition de la glace amorphe vers la glace cubique a lieu pour une température de -165°C à pression ambiante. Il est donc nécessaire de former la glace à une température inférieure à -165°C pour s'assurer de l'obtention d'une glace amorphe. Pour cela, trois grandeurs physiques pourraient être modifiées :

- La pression. Il est difficile de préparer une grille de MET sous pression réduite, c'est donc un paramètre complexe à modifier
- La vitesse. Les conditions actuelles de préparation d'échantillon amènent à une vitesse de formation de la glace de quelques millisecondes, valeur en-dessous de laquelle il est difficile de descendre.
- La température. C'est finalement ce paramètre que l'on peut le plus facilement contrôler.

Il est nécessaire d'utiliser un agent cryogène efficace pour refroidir très rapidement la grille de MET. Un agent cryogène efficace doit être capable d'emmagasiner une grande quantité d'énergie thermique très rapidement. L'efficacité d'un cryogène est déterminée à partir de la différence entre sa température de fusion et sa température d'ébullition : plus cette différence est faible, plus le cryogène est efficace. Les alcanes sont ainsi d'excellents agents cryogènes, et le choix s'est porté sur l'éthane liquide, dont la température de fusion est de -183°C .

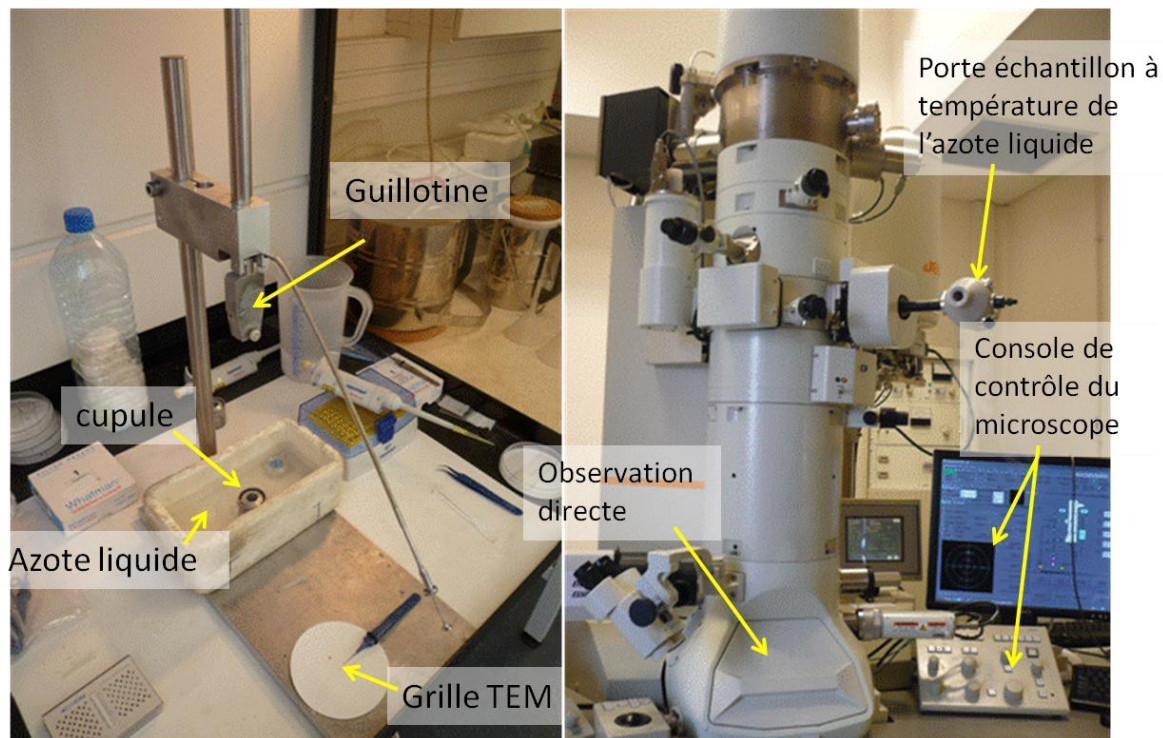


Figure 9 : Montage expérimental utilisé pour les mesures cryo-MET

Quelques microlitres de la solution à analyser sont déposés sur une grille MET, accrochée ensuite à la guillotine. Une cupule destinée à contenir l'éthane liquide est refroidie et maintenue à la température de l'azote liquide avant d'être remplie d'éthane liquide. Rapidement après son remplissage, l'éthane commence à solidifier en surface et la grille est introduite au moyen d'une

guillotine. C'est à ce moment que la glace amorphe est formée et les particules figées. Le contrôle de l'épaisseur de la glace se fait via le contrôle du volume déposé sur la grille. Pour ce faire, lors du dépôt, le volume en excès est évacué au moyen d'un papier buvard accolé à la grille, qui se décolle naturellement lorsque tout l'excès a été éliminé. La grille est finalement transférée dans le porte échantillon, tout en étant en permanence maintenue dans l'azote liquide afin de rester en-dessous de -165°C .

2.4.2 Principe de fonctionnement du microscope

Le fonctionnement est celui d'un microscope électronique en transmission classique, dans un mode d'exposition spécifique. En effet, en raison de la fragilité de la glace et des particules, le microscope est utilisé en mode « faible dose », qui permet de limiter au maximum la dose reçue par l'échantillon. Pour cela, l'illumination n'est directe que pendant la prise de vue, tandis que pour les réglages un écran protège l'échantillon. La valeur de dose est à optimiser de façon à obtenir un rapport signal sur bruit suffisant sans pour autant endommager l'échantillon.

Par ailleurs, l'observation est faite en contraste de phase et non d'amplitude. En effet, en contraste d'amplitude, le contraste est dépendant du numéro atomique, et pour les particules généralement observées par cette technique (essentiellement utilisée en biologie), le bruit de fond (l'eau) et les particules observées ont sont composés d'éléments très proches avec un numéro atomique du même ordre de grandeur, amenant à une image finale trop peu contrastée. En contraste de phase, le contraste peut être augmenté en sous-focalisant le faisceau. Il faut cependant trouver un compromis dans ces réglages car la sous-focalisation baisse également la résolution.

2.4.3 Traitement des images de cryo-MET

L'analyse des images de cryo-MET se fait à partir de profils de gris extraits des images comme représenté Figure 10. L'échelle des images de cryo-TEM est de 17,474 pixels/nm au grossissement 200000.

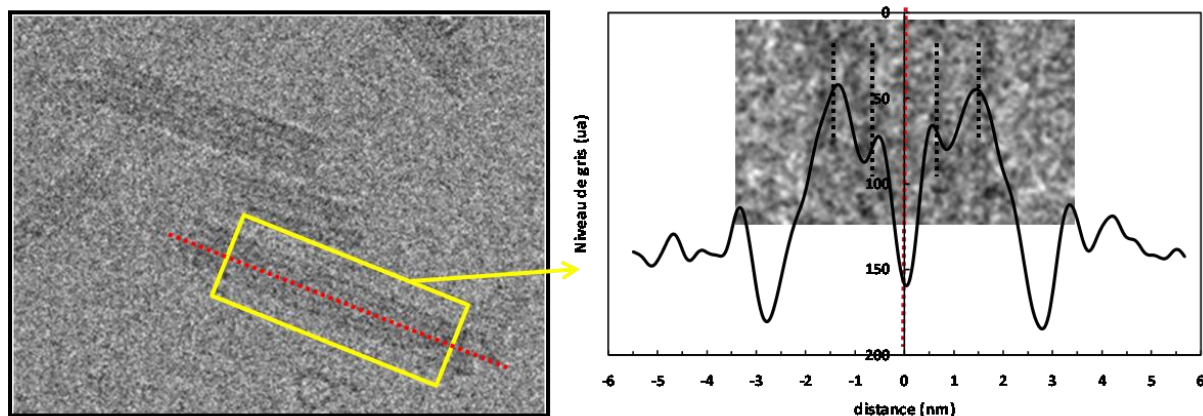


Figure 10 : Extraction des profils de gris à partir des images TEM.

L'analyse de ces profils permet de mesurer les distances visibles sur les images (rayon des tubes par exemple). Ces distances sont cependant à nuancer, comme détaillé paragraphe 2.4.4.2. Par ailleurs, la définition d'une zone plus grande pour la mesure du profil permet d'augmenter le contraste et donc d'augmenter le rapport signal sur bruit.

Les longueurs des tubes ne peuvent pas être mesurées par cette technique. En effet, l'épaisseur de la couche de glace est de l'ordre de 60 à 80nm, et il n'est pas possible d'évaluer l'angle réel entre l'axe du tube et le faisceau d'électrons. La longueur visible sur les images est en fait une projection de la longueur réelle perpendiculairement au faisceau d'électrons, projection qui n'est égale à la longueur réelle que si le tube est parfaitement orthogonal au faisceau. La longueur visible en cryo-MET est donc toujours inférieure ou égale à la longueur réelle.

Dans certains cas, on peut voir des tubes alignés avec le faisceau d'électrons, ce qui permet de voir le tube selon sa section et non selon sa longueur (Figure 11).

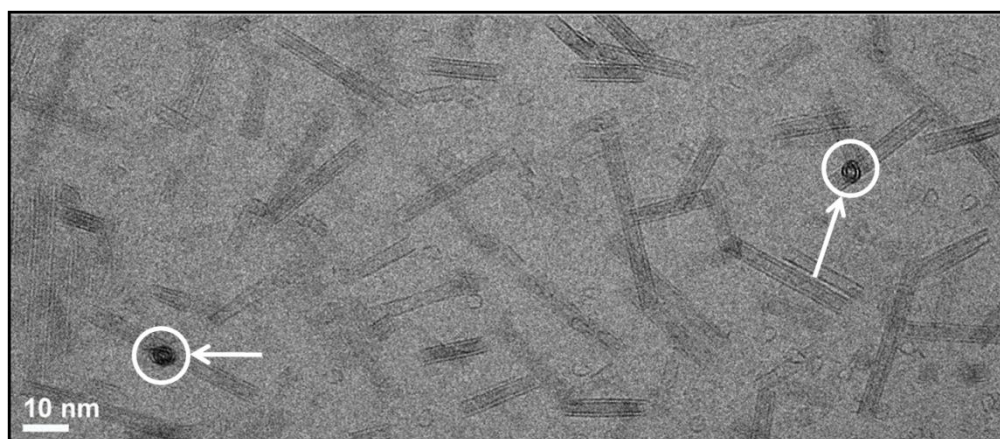


Figure 11 : Cliché cryo-MET de nanotubes d'imogolite. Les flèches indiquent deux tubes alignés avec le faisceau d'électrons et dont on voit la section.

2.4.4 Limites d'utilisation de la cryo-MET

2.4.4.1 Endommagement des structures sous faisceaux

Les nanotubes d'imogolite sont rapidement endommagés sous faisceau d'électrons (Tani, et al., 2004). L'utilisation de la cryo-MET permet d'atténuer cet effet et de les observer à haute résolution malgré cette fragilité, cependant il faut s'assurer que les structures observées ne sont pas déjà endommagées dès la première dose reçue. Pour cela, un échantillon de nanotubes a été soumis à trois doses successives et l'évolution des structures en fonction de la dose reçue a été observée (Figure 12).

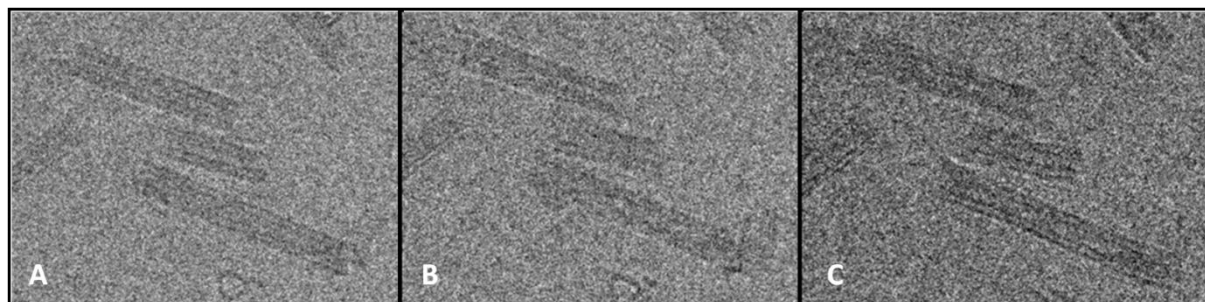


Figure 12 : Images successives d'une même zone d'un même échantillon de nanotubes d'imogolites. La dose totale reçue par les tubes est de $25\text{e}^-/\text{\AA}^2$ pour A, $50\text{e}^-/\text{\AA}^2$ pour B et $75\text{e}^-/\text{\AA}^2$ pour C

Les 3 tubes visibles sur ces clichés évoluent peu avec la dose. On commence cependant à distinguer sur le cliché C de légères distorsions, en particulier sur le tube du milieu, distorsion qui n'était pas visible sur le cliché B. Ces distorsions consistent essentiellement en des variations de diamètre le long du tube et parfois amènent jusqu'à la rupture de certaines parois. Cela signifie que sur l'image C les structures observées commencent déjà à être endommagées, la dose est trop élevée. Dans le cas de ces tubes, il ne faut donc pas dépasser $50\text{e}^-/\text{\AA}^2/\text{s}$.

Cette dose maximale à ne pas dépasser est susceptible d'évoluer d'un échantillon à l'autre, selon la fragilité des structures observées. La Figure 13 montre ainsi une structure fortement endommagée dès la 2^{nde} image, la première ayant servi à effectuer les réglages nécessaires pour une prise de vue correcte. Cet endommagement est particulièrement visible sur le tube du milieu, qui présente des étranglements et modification de diamètre en de nombreux endroits, alors qu'il devrait présenter un diamètre constant. D'autres types d'endommagement peuvent consister en des brisures de la structure en certains endroits.

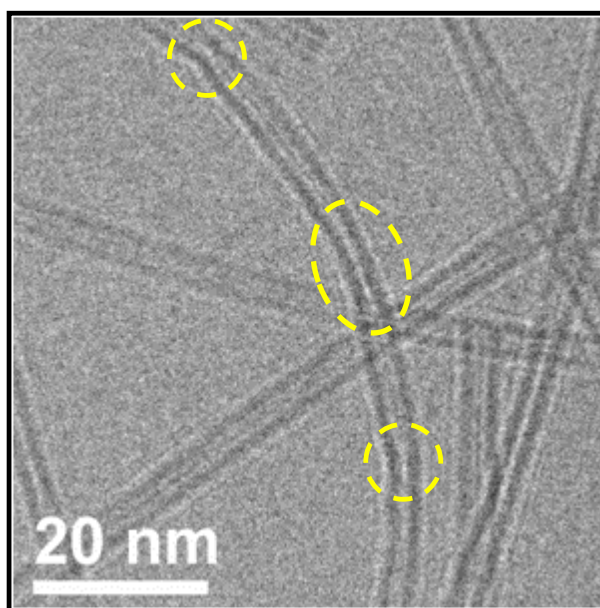


Figure 13 : Endommagement de nanotubes après une dose totale de $50\text{e}^-/\text{\AA}^2$.

Dans le cas des nanotubes d'imogolites, la majorité des observations sont faites à un grossissement $\times 200000$, ce qui est nettement supérieur aux grossissements utilisés habituellement en cryo-MET ($\times 50000$ au maximum). L'effet d'endommagement est d'autant plus fort que le grossissement est élevé car le faisceau d'électrons est réparti sur une plus petite zone. Il faudra par conséquent pour nos échantillons faire particulièrement attention à ces endommagements potentiels. La plupart du temps, une seule exposition au faisceau est permise avant que les premiers signes d'endommagement n'apparaissent. Les réglages (focale, diaphragme par exemple) sont donc faits à l'aveugle avant, afin que la première et unique exposition de l'échantillon soit faite pour l'acquisition de l'image.

2.4.4.2 Distorsion liée à la sous-focalisation

L'observation sous-focalisée permet d'augmenter le contraste. Cependant, cette sous-focalisation fausse les dimensions observées sur ces images, comme illustré Figure 14.

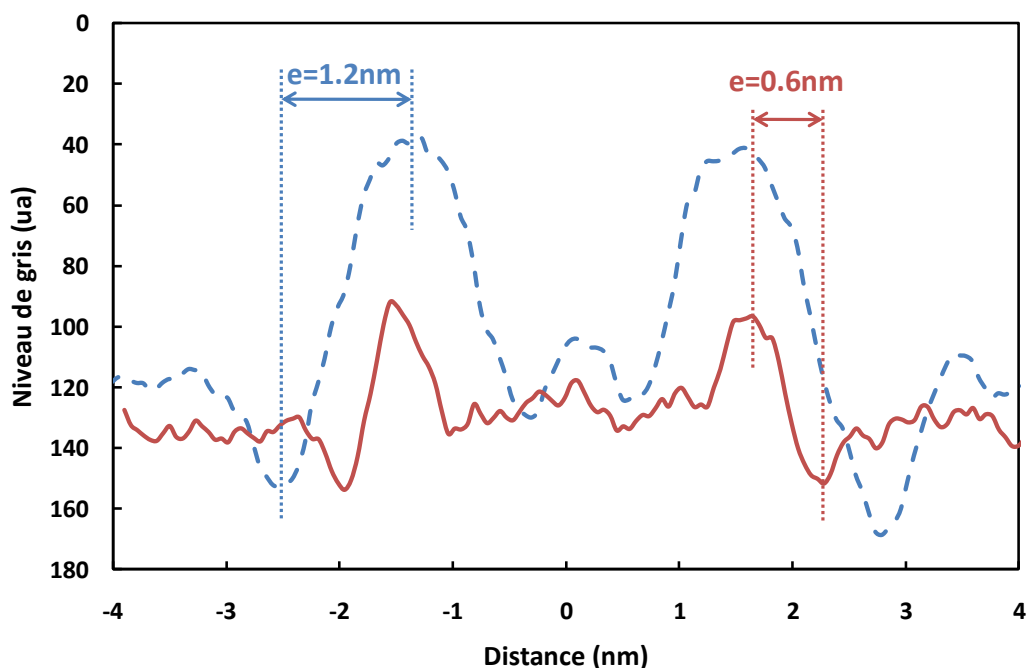


Figure 14 : profils de gris mesurés pour deux tubes d'un même échantillon observés à deux focales différentes : en tirets l'image est fortement sous-focalisée tandis qu'en trait plein l'image est prise près de la focale.

Les profils de niveaux de gris proviennent de deux images différentes d'un même échantillon. Il s'agit donc de deux tubes de même structure observés à deux focales différentes : dans le premier cas (en tirets) l'image est fortement sous-focalisée tandis que dans le second cas (en trait plein) l'image est prise près de la focale. Ceci se remarque d'ailleurs nettement sur le contraste entre le bruit de fond et la particule : dans le premier cas l'écart en niveau de gris entre le maximum et le bruit de fond est de 80 (unités arbitraires) tandis que dans le 2nd il n'est que de 40.

En assimilant le maximum du profil au rayon interne du tube et le minimum au rayon externe, on accède à l'épaisseur de la paroi du tube : dans le cas sous-focalisé elle est de 1.2nm alors que dans l'autre cas elle est de 0.6nm, soit une imprécision de 50% sur la mesure.

Il n'est par conséquent pas possible de mesurer des dimensions uniquement à partir du profil de gris de l'image. Le seul moyen de s'affranchir de cette distorsion est de prendre des images à la focale, sur lesquelles les dimensions ne seront pas modifiées mais le contraste sera très faible. Ensuite, un traitement approprié de ces images peut superposer un grand nombre de tubes afin d'augmenter le contraste et de mesurer les dimensions précisément. Ce traitement d'images demande cependant une grande statistique et ne peut être fait sur toutes les images.

2.5 Microscopie à force atomique

2.5.1 Principe

L'utilisation première de la microscopie à force atomique (AFM) a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques.

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La mesure de la déflexion du levier sur lequel est montée la pointe donne une mesure directe de ces forces d'interactions, et donc de la distance pointe-surface. Ceci, effectué en chaque point de la surface grâce au balayage de la pointe, donne accès à la topographie de cette surface.

La déflexion du bras levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur sa face supérieure, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x,y,z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x,y peut aller de quelques nanomètres à 140µm alors que le déplacement en z peut aller jusqu'à 3.7µm avec une sensibilité de l'ordre de la fraction de nanomètre.

Il existe principalement deux modes d'utilisation de l'AFM :

- Le mode contact, où les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). C'est dans ce mode qu'est obtenue la résolution atomique. En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles : le mode hauteur et le mode force.
- Les modes résonants. Parmi ceux-ci, le mode modulation d'amplitude, ou « tapping mode », est le mode le plus utilisé, mais également le mieux adapté à l'observation des imogolites en raison de leur fragilité (Tani, et al., 2004). Dans ce mode, la pointe ne vient en effet que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées,

limitant l'endommagement des structures. En surface de l'échantillon, le levier oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais la résolution moléculaire peut tout de même parfois être obtenue.

2.5.2 Préparation et observation des échantillons

2.5.2.1 Préparation

Dans le cas de l'observation de nanoparticules, la surface à observer est idéalement une monocouche de nanoparticules déposées sur une autre surface lisse, typiquement du mica. Le mode de préparation de l'échantillon, et en particulier du mode de dépôt des particules, est donc à optimiser de façon à bien obtenir une monocouche.

Les imogolites étant chargées positivement au pH de la solution (point de charge nulle vers 9-10 alors que les solutions dialysées sont vers pH 7), l'utilisation du mica (chargé négativement) comme support pour les dépôts est parfaitement adaptée. Des lames de mica de 1cm de diamètre sont clivées juste avant le dépôt de façon à n'avoir qu'un seul plan atomique en surface, et donc une surface parfaitement lisse à l'échelle atomique.

La lame de mica est ensuite plongée dans une solution d'imogolites diluée à environ 1g/L pendant un temps compris entre 5 et 10 minutes. Il s'agit des conditions idéales pour la visualisation d'un nombre suffisant de tubes séparés les uns des autres sur des images de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ (Figure 15).

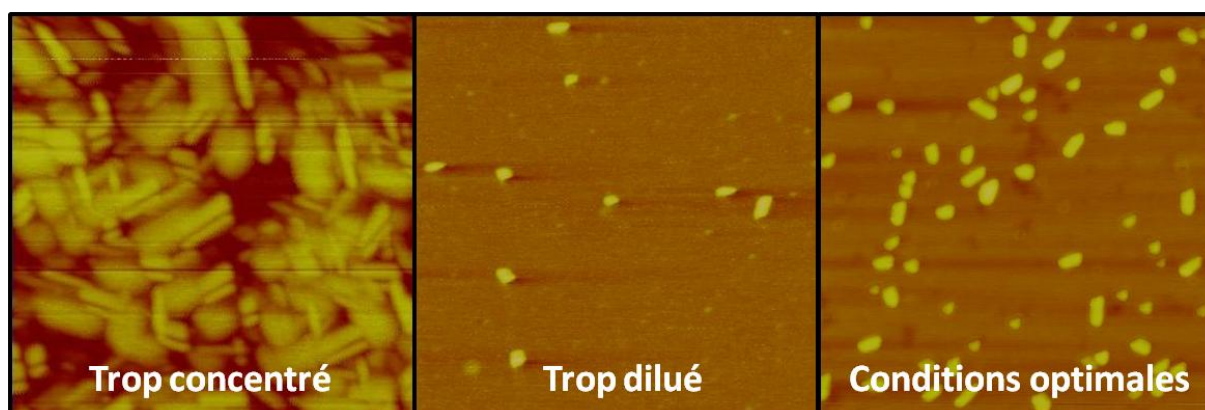


Figure 15 : Effet de la variation de la concentration de la dispersion de nanotubes sur les conditions de visualisation.

Une concentration (ou un temps) trop élevée donne des tubes alignés que l'on ne peut pas mesurer séparément, tandis qu'une concentration trop faible demande un trop grand nombre d'images afin d'avoir une bonne statistique.

La lame de mica, une fois hors de la solution, est mise à sécher d'abord sous hotte à flux laminaire, puis une nuit à 60°C. L'étape de séchage à plus haute température permet d'éliminer un maximum de l'eau, ce qui réduit les probabilités que les particules collent à la pointe lors du balayage de celle-ci. Lorsque la pointe accroche une particule, les images présentent un même motif qui se répète en plusieurs endroits (Figure 16). Ce motif, qui est en fait l'image de la particule qui est accrochée à la pointe, perturbe le traitement des images, c'est pourquoi ce cas est à éliminer lorsqu'il est observé.

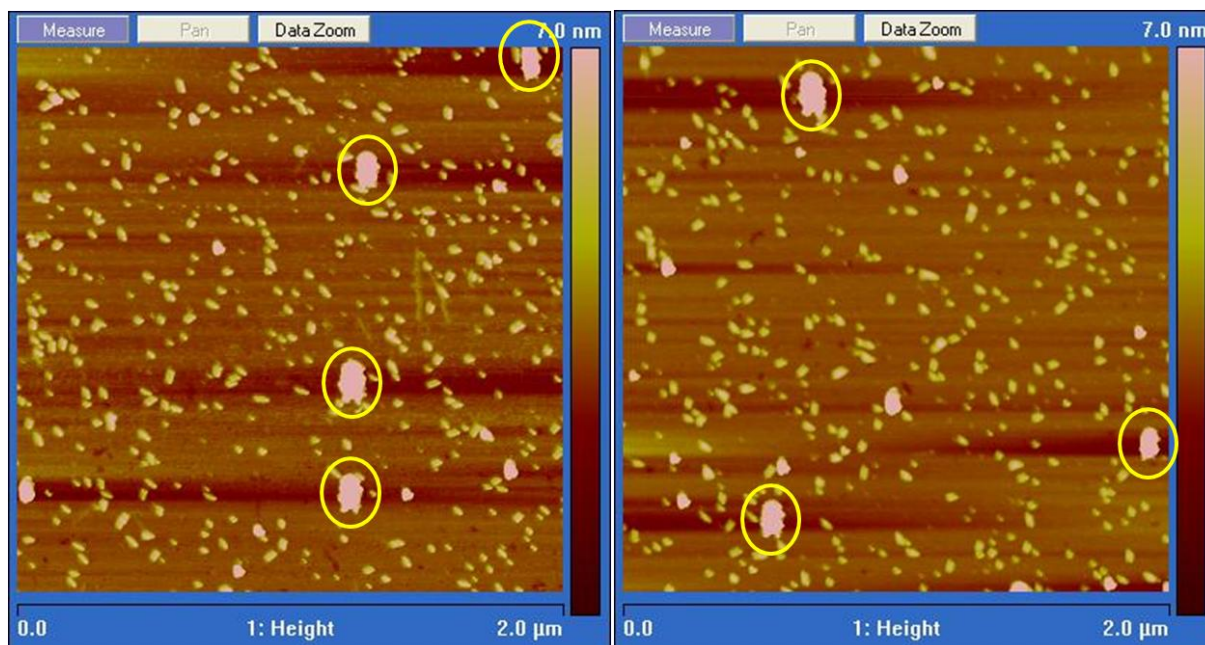


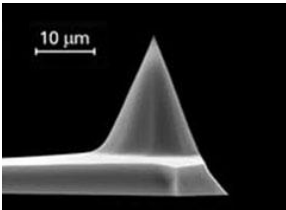
Figure 16 : Deux images AFM d'un même échantillon, mais en deux endroits différents de la surface.

Les deux images de ce même échantillon montrent un motif qui se répète plusieurs fois. Il s'agit d'une particule accrochée à la pointe, c'est pourquoi on retrouve ce motif sur deux images prises en deux endroits distincts de la surface.

2.5.2.2 Observation

Les échantillons sont observés en mode tapping avec une pointe µmasch de type NSC19/AIBS dont les caractéristiques sont résumées Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des pointes AFM utilisées

	Min	Typique	Max
Dimensions du levier (L×l×e) en µm	125×35×0.7	125×35×1	125×35×1.3
Fréquence de résonance en kHz	52	80	113
Constante de force en N/m	0.17	0.63	1.70
Rayon de courbure en nm			10
Hauteur de la pointe en µm	20		25

Une première image sur une zone de taille $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ permet de vérifier l'état de la surface et de la monocouche, puis une dizaine de zones de taille $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ sont observées de façon à visualiser un nombre suffisant de tubes différents (au moins 500) pour avoir une bonne statistique lors du traitement des images.

Les paramètres de scan sont définis par un accordage préalable de la pointe. Le nombre de pixels par ligne est de 512 et la fréquence de scan est comprise entre 0.5 et 1Hz.

2.5.3 Traitement des images

2.5.3.1 Mesures de dimensions

Un premier traitement des images consiste en l'aplanissement du fond. La hauteur est en effet mesurée par les variations relatives du levier autour de la valeur d'amplitude définie, et la présence par exemple d'une particule plus grosse est susceptible de fausser les mesures sur les autres particules voisines. Une fois ce traitement effectué, il est possible d'extraire les différentes dimensions des particules par des mesures en hauteur (z) et des mesures en xy, comme représenté Figure 17.

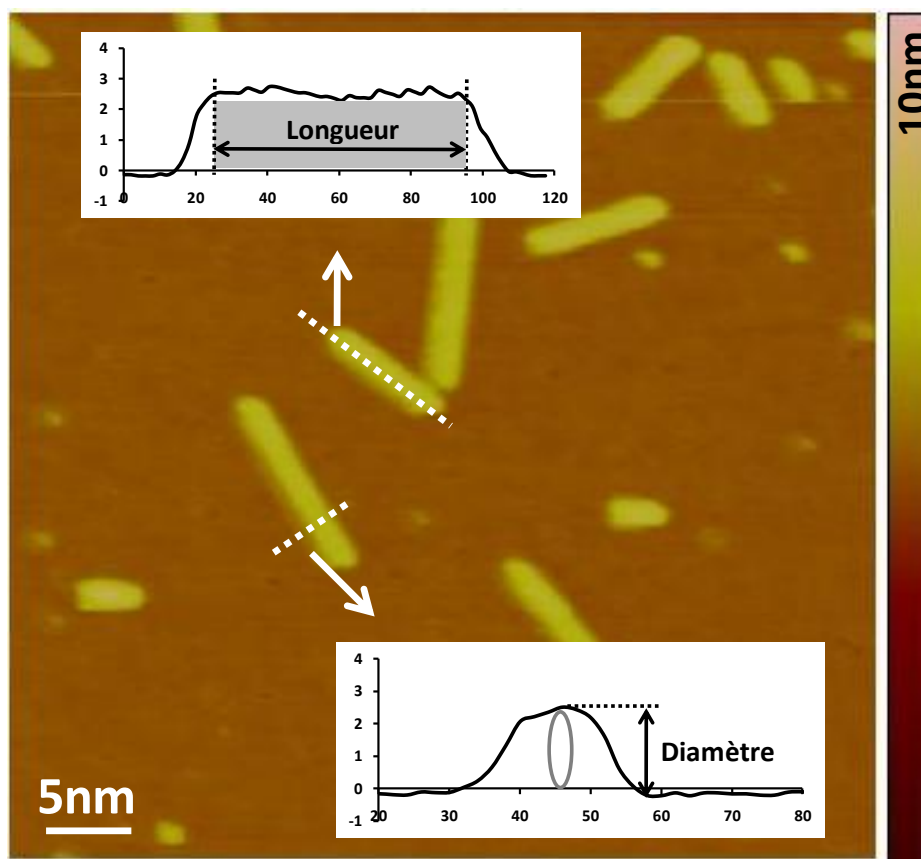


Figure 17 : Extraction des dimensions des particules à partir des profils en hauteur perpendiculairement et le long de l'axe du tube

La mesure en hauteur consiste en mesurer la variation de hauteur sur une section perpendiculaire à l'axe des tubes. Les tubes étant déposés sur la surface, cette mesure donne accès à leur diamètre. La précision sur cette valeur n'est pas impactée par la convolution de la pointe et est dépendante de la précision lors du calibrage du piezo. Dans notre cas elle est de l'ordre de 20%.

La mesure en xy se fait quant à elle le long de l'axe du tube et permet de mesurer la longueur. Cette mesure est fortement impactée par la convolution de la pointe, en particulier dans notre cas où les dimensions de la pointe sont de l'ordre de celles des particules. La valeur de la longueur est donnée par la longueur du palier que présentent ces profils. L'effet de la convolution de la pointe sur la mesure de longueur est représenté Figure 18.

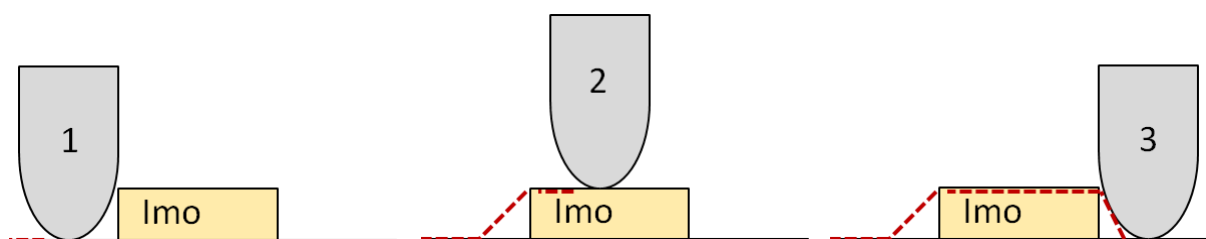


Figure 18 : Effet de la convolution par la pointe sur les mesures de longueur de nanotubes

2.5.3.2 Modes de représentation des résultats

Deux modes de représentation seront utilisés pour l'analyse des données AFM.

Pour l'analyse globale de la structure, on utilise une représentation sur laquelle chaque tube est représenté par un point positionné selon sa longueur (en ordonnée) et son diamètre (en abscisse). Ce mode de représentation introduit récemment (Hubert, et al., 2010) permet de visualiser rapidement si diamètre et longueur sont corrélés ou encore s'il y a en solution plusieurs populations de tubes de structures différentes.

Ensuite, les longueurs seront analysées à partir d'histogrammes donnant la distribution de longueur. Pour cela, les tubes sont regroupés en famille de même longueur à plus ou moins 2.5nm près, avec une précision dépendant du nombre de pixels par image. Cette représentation demande une statistique suffisante en nombre de tubes pour qu'elle soit pertinente. Typiquement, un minimum de 15 tubes par famille sera requis pour que la distribution soit bien représentative de l'ensemble de l'échantillon.

2.5.4 Limites de la microscopie AFM

2.5.4.1 Convolution par la pointe

La pointe utilisée ayant des dimensions proches de celles des nanoparticules observées (10nm pour le bout de la pointe et 5 nm de diamètre environ pour les tubes), les images obtenues sont fortement convoluées par la pointe.

Au niveau des mesures de longueur, cette convolution complexifie la mesure (voir précédemment), mais rend aussi difficile les mesures de petite longueur. En effet, pour mesurer correctement une longueur, il faut que le profil de hauteur selon l'axe du tube présente un palier bien défini, ce qui n'est pas le cas lorsque ces longueurs sont trop faibles. On constate ainsi qu'il est difficile de mesurer proprement les longueurs inférieures à 10nm.

Par ailleurs, le logiciel ne permettant pas la correction de cette convolution, les mesures de dimension ne peuvent être automatisées. En effet, une mesure automatique à partir de l'image AFM se baserait sur la différence de contraste pour définir les limites d'une particule, et la longueur mesurée serait largement surévaluée par rapport à la longueur réelle (Figure 19).

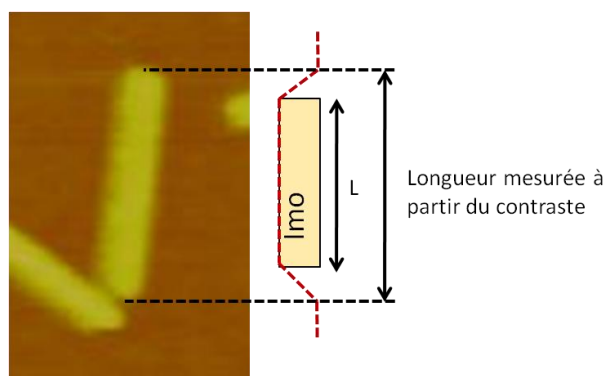


Figure 19 : Comparaison entre la longueur mesurée à partir de la différence de contraste et la longueur réelle mesurée par le plateau du profil en hauteur.

Visuellement, cette convolution par la pointe donne l'impression que les particules ne sont pas parfaitement cylindriques, mais qu'elles ont des contours plus arrondis.

2.5.4.2 Adsorption sur la lame de mica

L'adsorption des particules sur la lame de mica est très rapide de par l'attraction électrostatique entre les particules chargées positivement et le mica chargé négativement. On peut cependant se demander si la capacité d'adsorption est la même pour toutes les tailles de particule, et par conséquent si la couche adsorbée (et observée) est bien représentative des populations réelles en solution.

En effet, on peut imaginer que les petites particules vont rapidement être adsorbées, couvrant une bonne partie de la surface et empêchant par la suite l'adsorption des tubes les plus longs. Par ailleurs, dans les cas non dialysés, la forte concentration en ions en solution est également susceptible de modifier l'affinité en adsorption de la surface.

Un tel comportement est cependant difficile à observer et quantifier. Les conditions de dépôt ont été ajustées de manière à former un dépôt de tubes suffisamment dispersés afin d'éviter une telle sélection.

2.6 Bibliographie

Guinier A. et Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays [Livre]. - [s.l.] : Wiley, New York, 1955.

Hansen J.P. et McDonald I.R. Theory of simple liquids [Livre]. - [s.l.] : Academic Press, London, 1976.

Hubert F. [et al.] Nanorods versus Nanospheres: A Bifurcation Mechanism Revealed by Principal Component TEM Analysis [Revue] // Langmuir. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2010. - Vol. 26. - pp. 6887-6891.

Levard C. [et al.] Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube [Revue] // Journal Of The American Chemical Society. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2008. - Vol. 130. - pp. 5862--+.

Lindner P. et Zemb T. Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter [Livre]. - [s.l.] : North-Holland, 2002.

Porod G. Small-Angle X-Ray Scattering [Livre]. - [s.l.] : Academic Press, London, 1982.

Tani M., Liu C. et Huang P. M. Atomic force microscopy of synthetic imogolite [Revue] // Geoderma. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 2004. - Vol. 118. - pp. 209-220.

Zemb T. [et al.] A high-sensitivity pinhole camera for soft condensed matter [Revue] // Journal Of Applied Crystallography. - [s.l.] : Blackwell Munksgaard, 2003. - Vol. 36. - pp. 800-805.

Chapitre 3

Structure des tubes de Ge-imogolites

Table des matières

3.1	Introduction.....	73
3.2	Les Ge-imogolites : une structure mal connue.....	73
3.2.1	Caractérisation par diffusion centrale des tubes d'imogolites	73
3.2.2	Ajustement des courbes SAXS.....	74
3.2.2.1	Méthode de calcul de l'intensité diffusée	74
3.2.2.2	Ajustement initial	77
3.2.2.3	Ajout d'une polydispersité en rayon	80
3.2.2.4	Modifications de la densité électronique de l'eau	81
3.2.2.5	Variations de diamètre le long d'un même tube	82
3.2.2.6	Conclusions sur la diffusion de rayonnement	85
3.2.3	Observation des nanotubes en cryo-TEM	85
3.3	Caractérisation couplée SAXS et Cryo-TEM.....	87
3.3.1	Profil de densité électronique des imogolites.....	87
3.3.2	Rayons des tubes internes et externes	88
3.3.3	Ajustement de la longueur	90
3.3.4	Effet de la polydispersité	91
3.3.5	Densités électroniques de l'eau	91
3.3.6	Ajustement final, structure optimisée	92
3.4	Structure locale des tubes.....	93
3.4.1	Deux structures de type imogolite	93
3.4.2	Environnement local des atomes de Ge.....	95
3.4.3	Diffusion des rayons X à grand angle	97
3.4.3.1	Zone petit q	98
3.4.3.2	Zone grand q.....	101
3.5	Mesure directe de la longueur des tubes.....	102
3.6	Comportement en température des tubes simple et double-paroi	105
3.7	Caractérisation de la phase minoritaire : précurseurs ou allophanes ?.....	106
3.8	Conclusions.....	110
3.9	Bibliographie.....	111

3.1 Introduction

Depuis la structure proposée par Cradwick pour les Si-imogolites, aucune nouvelle donnée expérimentale n'a été sujette à remettre en question cette structure. Tout semble en effet concorder, même avec l'arrivée plus récente de nouvelles techniques de calcul ou de caractérisation haute résolution (MET par exemple). Dans certains cas particuliers, cette structure n'est cependant pas satisfaisante. Par ailleurs, malgré les progrès de la microscopie, la résolution lors de l'observation des tubes reste limitée par leur grande fragilité sous faisceau, empêchant l'observation détaillée des tubes. Si cette structure n'a jamais été démentie, il manque donc des arguments supplémentaires afin de la confirmer définitivement.

Les premières études de substitution du silicium par le germanium ont montré qu'a priori la structure n'était que peu modifiée, hormis les dimensions : les tubes de Ge-imogolite sont plus courts et leur diamètre est également plus grand (3-4nm contre 2nm pour les Si-imogolites) (Wada, et al., 1982). Toutes les études sur le Ge-imogolite sont par conséquent parties de l'hypothèse que la structure des tubes était la même que pour les Si-imogolites, c'est-à-dire un feuillet de gibbsite recourbé par l'adsorption sur une face de groupements germanates, dont la courbure dépend des distances interatomiques Al-O-Ge, et avec une distance de répétition de 8.5Å. Cependant, ces nanotubes ont été peu étudiés, et leur structure n'a été déterminée qu'à partir des mêmes techniques de caractérisation que celles utilisées pour les Si-imogolite. On retrouve par conséquent avec cette structure les mêmes lacunes : l'attribution des pics de diffraction observés sur les diffractogrammes ne va pas au-delà des tous premiers pics, et les intensités observées en DRX ne sont pas non plus expliquées. De même en spectroscopie infra-rouge, où les bandes ne sont pas attribuées précisément, car aucun calcul ne permet à ce jour de toutes les retrouver et les identifier. La détermination de la structure des Ge-imogolites doit par conséquent être complétée avant toute étude ou toute utilisation pour des applications futures.

Au cours de ce chapitre, nous apporterons des informations complémentaires sur la structure des Ge-imogolite, en faisant appel aux techniques classiques de caractérisation (infrarouge, diffraction des rayons X) ainsi qu'à d'autres techniques jamais exploitées pour ce matériau : diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), microscopie électronique en transmission sur des films où la structure du solvant est vitrifiée de manière à accéder à une haute résolution (cryo-MET), ou encore microscopie à force atomique. L'utilisation de ces techniques devrait ainsi permettre une approche différente et complémentaire des techniques plus classiques pour la détermination de la structure des tubes.

3.2 Les Ge-imogolites : une structure mal connue

3.2.1 Caractérisation par diffusion centrale des tubes d'imogolites

La synthèse des analogues d'imogolites au Ge ayant déjà été étudiée en détails (Levard, et al., 2008), elle ne constitue pas l'objet de notre étude. Le principal paramètre de synthèse que nous avons modifié est la concentration en Al dans le milieu réactionnel initial. L'analyse SAXS de quatre échantillons d'imogolites à l'état final, dont la concentration initiale en réactif est variable (0,1M ;

0,25M ; 0,5M et 1M) a été effectuée en synchrotron à l'ESRF sur la ligne BM02 dans les conditions décrites chapitre 2 (Figure 1).

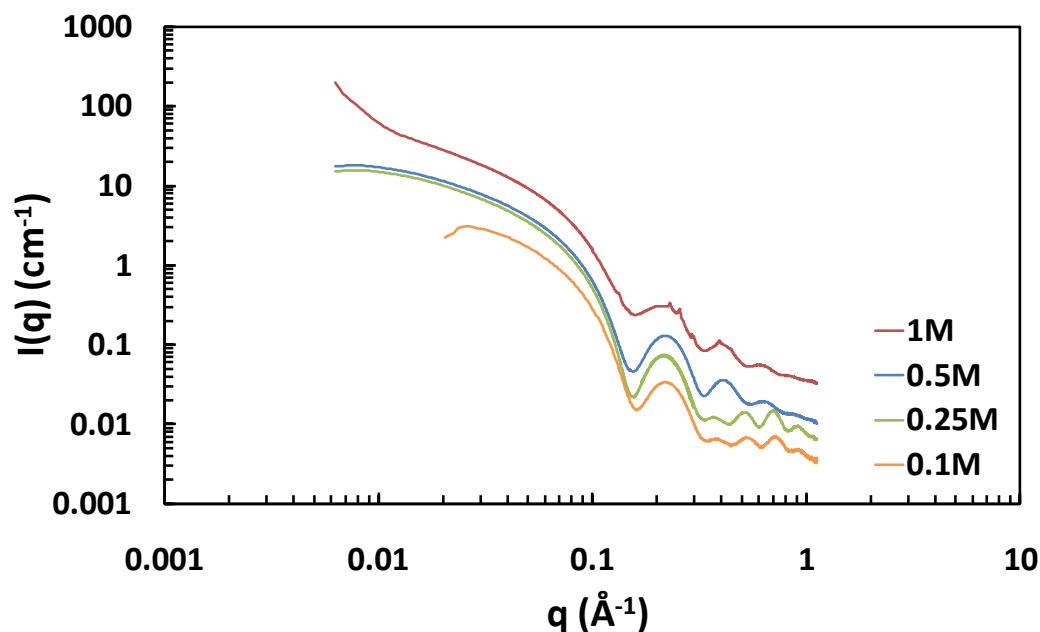


Figure 1 : Diagramme SAXS obtenu pour des tubes d'imogolites synthétisés à partir de 4 concentrations initiales différentes en Al, de 0,1M à 1M. Les données ont été acquises sur la ligne BM02 de l'ESRF.

La dépendance en q des courbes, en particulier via les oscillations, nous renseigne sur la forme des particules tandis que leur intensité dépend de la concentration (voir chapitre 2). On remarque qu'aux valeurs élevées du vecteur de diffusion q , en particulier pour $q > 0,2$, la forme de ces oscillations change avec la concentration : autant les oscillations des 2 échantillons les plus concentrés sont régulières, autant pour les 2 échantillons les moins concentrés la fréquence de ces oscillations semble changer, tel un phénomène de battement.

On remarque par ailleurs que le comportement à petit q semble peu influencé par la concentration, en particulier au niveau de $I_{q \rightarrow 0}$. Enfin, on note pour la concentration la plus élevée (1M) la présence de pics de structure et une forte remontée à petit q , dues à une agrégation des particules. Ce point sera détaillé chapitre 6.

Ces différentes variations d'intensité avec la concentration doivent être expliquées par l'ajustement de ces courbes, que nous allons maintenant détailler.

3.2.2 Ajustement des courbes SAXS

3.2.2.1 Méthode de calcul de l'intensité diffusée

Les précédentes caractérisations des Ge-imogolites ayant montré que la structure n'était que peu modifiée lors de la substitution du Si par le Ge (Wada, et al., 1982), hormis des considérations

géométriques de rayon et de longueur, l'intensité diffusée aux petits angles devrait correspondre à celle calculée pour une structure type Cradwick en modifiant les valeurs de rayon, longueur et densité électronique pour rendre compte de la substitution du Si par Ge.

La structure des tubes est ainsi assimilée à un cylindre creux multicouches. Des considérations géométriques (voir Figure 2) liées à la structure Cradwick montrent que le diamètre des tubes est une fonction du nombre N d'atomes de germanium sur la circonférence selon la relation :

$$r = \frac{2h\sqrt{1/3}}{\sin \frac{2\pi}{N}} \quad (1)$$

Avec h la distance de répétition de l'imogolite le long de l'axe du tube ($h=4,25\text{\AA}$ donné par la diffraction des rayons X)

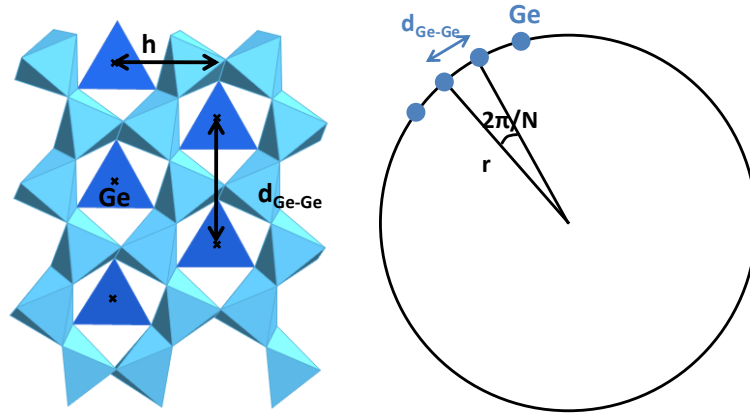


Figure 2 : Calcul du rayon r des tubes d'imogolites à partir des distances interatomiques et de la distance de répétition de l'imogolite h

Pour une valeur de N donnée, les autres atomes sont ensuite placés de manière à respecter l'environnement local (nombre de voisins, distances interatomiques) déterminé par EXAFS sur ces mêmes tubes (Levard 2010). Ceci permet de générer une structure unique pour un nombre N donné. La longueur de cette structure se calcule à partir de la distance de répétition du motif imogolite multipliée par le nombre de répétitions de ce motif élémentaire.

Deux approches sont ensuite possibles pour calculer l'intensité diffusée par une telle structure. La première consiste en utiliser la formule de Debye :

$$I_m(q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (2)$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i de valence Z_i et l'atome j de valence Z_j , et f_i et f_j sont leurs facteurs de diffusion atomiques respectifs. Pour les faibles valeurs de q, ces facteurs peuvent être calculés comme étant le nombre moyen d'électrons en excès pour chaque atome : $f_i = r_e(\rho_i - \rho_s)v_i$ avec r_e la longueur de Thomson ($r_e=0.284 \times 10^{-12}\text{cm}$), ρ_s la densité électronique moyenne du solvant et

v_i un volume élémentaire tel que $Z_i = \rho_i v_i$. On rappelle que lorsqu'on normalise cette intensité à 1 pour $q=0$, on obtient par définition le facteur de forme $P(q)$ d'un nanotube.

Une seconde approche pour calculer l'intensité diffusée consiste en diviser le tube en plusieurs couches électroniques correspondant aux couches atomiques. Pour chacune de ces couches, une densité électronique est calculée, et le profil de densité ainsi obtenu permet le calcul de l'intensité (Figure 3).

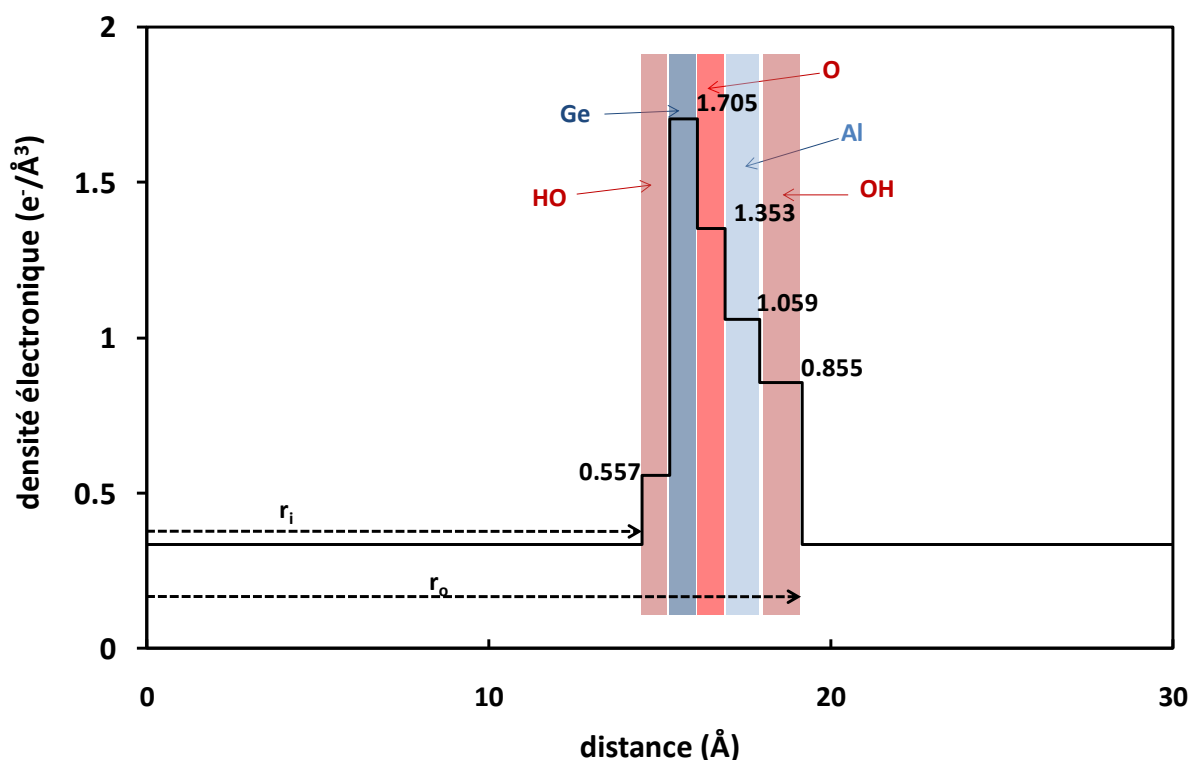


Figure 3 : Profil de densité électronique d'un tube d'imogolite associé à un cylindre creux à cinq couches

De par le mode de construction des structures, ce profil est entièrement déterminé par la valeur du nombre d'atomes sur la circonférence N .

Dans chacun de ces deux cas, le calcul donne une intensité proportionnelle au volume carré du tube (fois la densité électronique) qu'il faut ensuite multiplier par la concentration des tubes (en nombre) dans la solution pour obtenir l'intensité absolue en cm^{-1} .

Après avoir vérifié que les deux approches donnaient des résultats comparables, les intensités seront par la suite calculées à partir du profil de densité électronique.

3.2.2.2 Ajustement initial

La Figure 4 montre l'intensité calculée pour un cylindre creux multicouche de longueur 20nm et contenant 20 atomes de Ge sur la circonférence, comparée avec les intensités mesurées pour les échantillons 0.25M et 0.5M précédents.

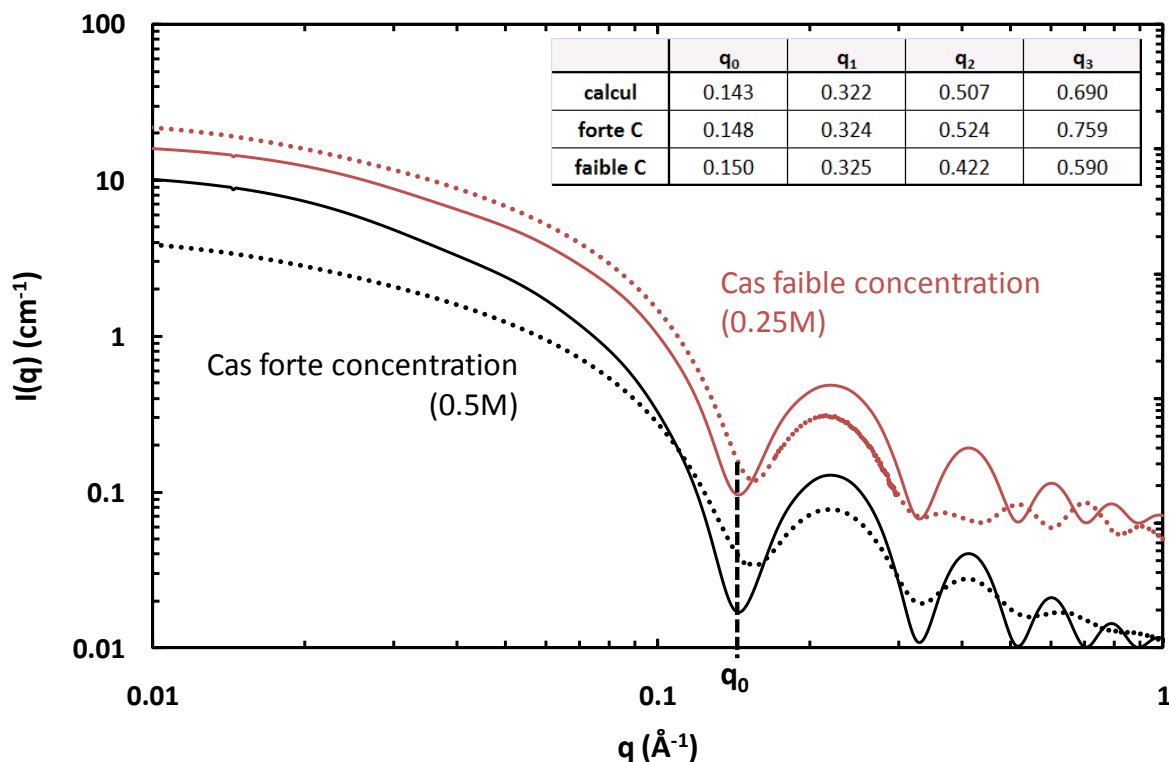


Figure 4 : Intensité calculée pour un cylindre creux multicouche ($N=20$, $L=20\text{nm}$), et comparée avec les mesures faites à 0.5M et 0.25M (ESRF). Les intensités 0.25M ont été multipliées par 10 dans un souci de lisibilité.

On s'intéresse tout d'abord essentiellement à la position et la forme des oscillations.

Dans le cas de la forte concentration (0.5M) où les oscillations sont régulières, les positions calculées pour les minima sont assez proches des positions mesurées, au moins pour les trois premiers minima. Ceci laisse à penser que la structure cylindre multicouche pourrait être cohérente avec l'intensité mesurée. Une amélioration est tout de même nécessaire afin de mieux ajuster les oscillations et la partie petit angle, mais ces modifications restent mineures et peuvent être apportées par exemple par des considérations de polydispersité ou des variations de densité électronique. Ces points seront détaillés par la suite.

Dans le cas de la faible concentration (0.25M) en revanche, les deux premiers minima sont situés au même endroit et donc relativement bien rendus par notre modèle, mais la modification de la fréquence des oscillations qui apparaît à grand q n'est pas du tout présente sur la courbe calculée. Il est par conséquent nécessaire de modifier la structure supposée afin de rendre compte de cette différence à grand q .

On considère tout d'abord des variations de dimensions de la longueur ou du diamètre moyen des tubes. En effet, l'épaisseur des tubes (rayon externe moins le rayon interne) reste quant à elle fixée par leur mode de construction.

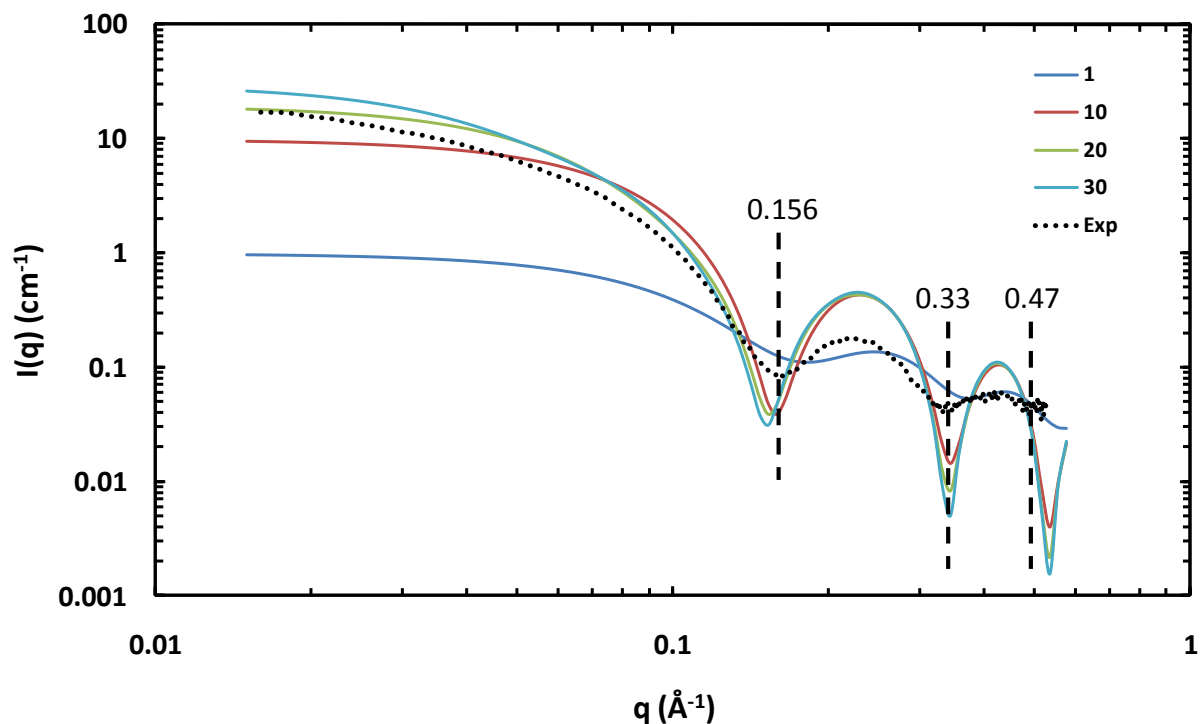


Figure 5 : Effet de la longueur des tubes sur l'intensité calculée pour 4 longueurs différentes exprimées en nombre d'anneaux élémentaires. Un anneau élémentaire fait 4.5Å de long.

L'augmentation du nombre de répétitions de l'anneau élémentaire, et par conséquent de la longueur des tubes présente deux effets majeurs. Tout d'abord, si l'on regarde à grand q les oscillations, on remarque qu'à partir d'une certaine valeur (10 anneaux élémentaires soit $10 \times 4.5 = 45 \text{Å}$), l'augmentation de la longueur n'a qu'une influence minimale sur la forme et la position des oscillations. Le premier minima varie très légèrement (de 0.156 à 0.148Å^{-1}) entre 10 et 30 anneaux, tandis que les 2^{ème} et 3^{ème} minimas apparaissent exactement aux mêmes valeurs de $q = 0.33$ et 0.52Å^{-1} . Au-delà de 20 anneaux, la longueur a donc une influence mineure sur la position des oscillations.

A petit q en revanche, on remarque qu'une augmentation de la longueur utilisée pour le calcul influence à la fois la valeur de l'intensité I_0 et la pente de la courbe pour $q > 0$. Ceci est lié au fait que l'on ne considère ici qu'une seule valeur de rayon (R_i, R_o), et donc cette intensité $I_{q>0}$, normalement liée au volume des particules diffusantes $V = \pi L(R_o^2 - R_i^2)$, est ici directement liée à leur longueur.

Une deuxième série de calculs permet d'apprécier l'influence du nombre d'atomes de Ge dans l'anneau (et donc du diamètre des tubes) sur la forme de l'intensité diffusée (Figure 6). Le calcul est effectué pour une longueur de $L = 20 \text{nm}$.

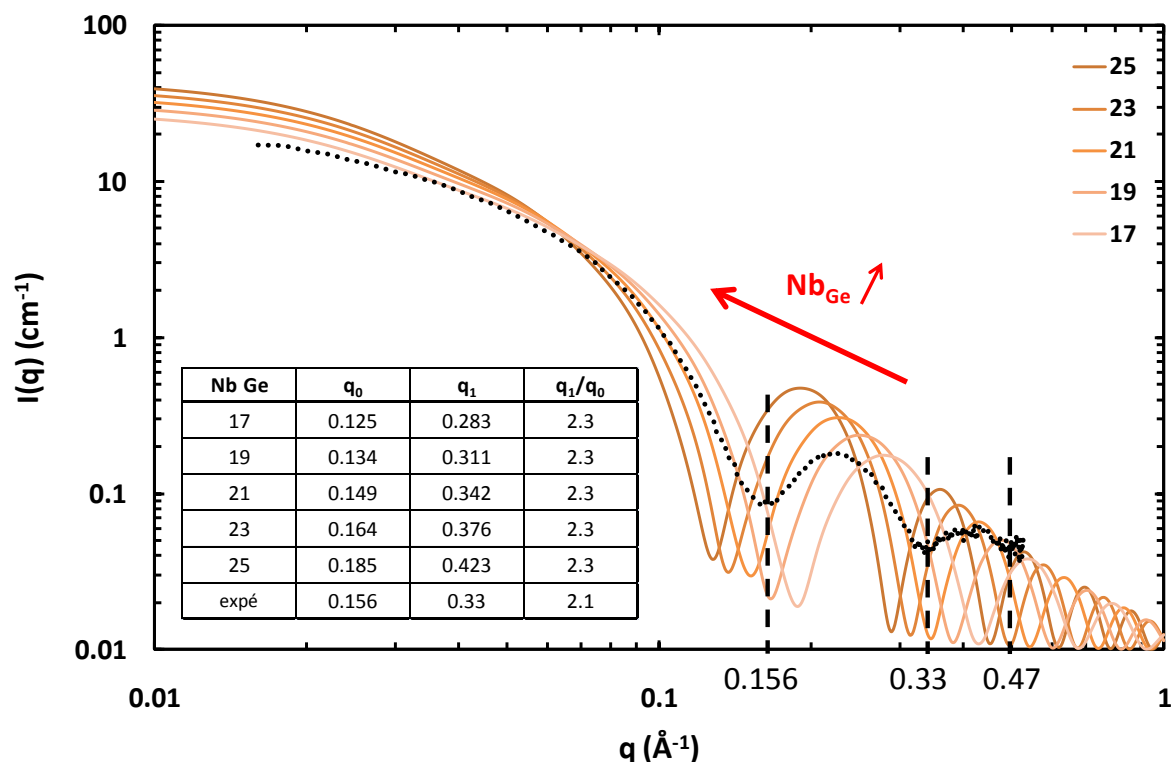


Figure 6 : Effet de la variation de rayon sur l'intensité calculée. Les rayons sont exprimés en nombre d'atomes de Ge sur la circonférence et correspondent à des valeurs de 16,8 ; 18,4 ; 19,9 ; 21,5 et 23,1Å (rayons internes).

Comme précédemment on peut analyser cette variation de rayon à petit q et grand q . A petit q , une augmentation de rayon résulte en une faible augmentation de I_0 , ce qui s'explique par le fait que la longueur considérée est la même pour tous les tubes calculés. A longueur constante et R croissant, le volume de particules diffusantes est croissant et I_0 également.

L'effet à grand q d'une variation de rayon est plus remarquable. On note que plus le rayon des tubes est grand, plus les minima des oscillations sont décalés vers les petit q , tout en gardant des rapports relatifs q/q_0 constants. Ceci est cohérent avec le lien que l'on peut faire entre vecteur diffusion et taille de l'élément diffusant : pour une oscillation à une valeur de q données, la dimension caractéristique de l'élément diffusant est de l'ordre de $2\pi/q$. Par conséquent, si l'on considère ici le rayon comme dimension caractéristique, il est logique qu'une augmentation de r résulte en une diminution de q .

Si l'on compare les effets de la longueur et du rayon, il est intéressant de remarquer que leurs influences sur la forme de la courbe $I(q)$ sont relativement décorréliées : la longueur joue essentiellement à petit q , tandis que la position des oscillations dépend du rayon.

Cependant, si l'on relève les valeurs des minima des oscillations, on constate également qu'il n'est pas possible par ce modèle de structure de faire varier la position relative des minima. Si cette structure permet d'ajuster à peu près correctement le cas forte concentration où les oscillations

mesurées sont régulières, elle ne permettra jamais de rendre compte de la modification de fréquence des oscillations observées dans les cas faible concentration.

3.2.2.3 Ajout d'une polydispersité en rayon

Bien que les tubes d'imogolites soient connus pour être d'une grande monodispersité (Konduri, et al., 2006), ceci n'a par été confirmé lors de la substitution de Si par Ge. La prise en compte d'une polydispersité en diamètre des tubes permet ainsi d'affiner l'ajustement du diagramme de diffusion, et de quantifier la polydispersité des Ge-imogolites.

Dans la Figure 7, les intensités sont calculées pour des tubes contenant majoritairement 20 atomes de Ge sur la circonférence en coexistence avec des populations minoritaires de tubes de diamètre plus grand et plus petit selon une distribution de diamètre gaussienne de largeur à mi hauteur variable.

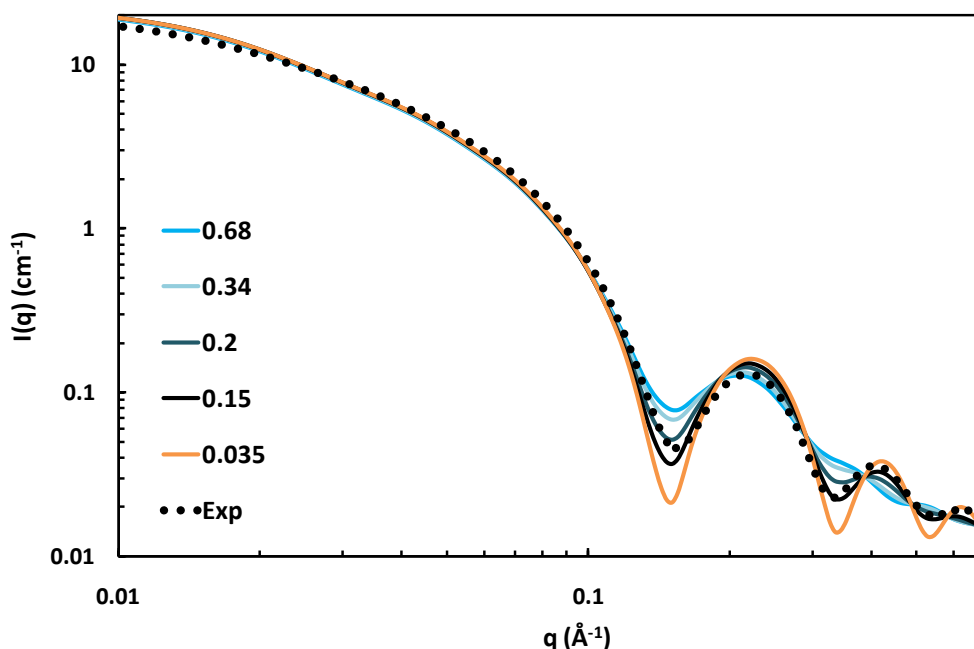


Figure 7 : Effet de la polydispersité gaussienne en rayon sur l'intensité diffusée, en comparaison avec la diffusion de l'échantillon 0.5M. Dans chacun des cas est reportée la largeur à mi hauteur de la distribution gaussienne en nm.

Lorsque la polydispersité en diamètre augmente, les oscillations s'atténuent de plus en plus jusqu'à disparaître pour le cas extrême 0.68 où il n'y a plus que la première oscillation qui est visible. L'observation d'oscillations bien marquées à grand q indique donc dans le cas des imogolites une très faible polydispersité.

Dans le cas 0.5M reporté sur la figure, l'ajustement semble optimal pour 20 atomes de Ge avec une largeur à mi hauteur de la distribution de diamètre de 0.15, soit un diamètre de 3.8 ± 0.15 nm. Dans ce cas, il y a 70.4% de tubes avec 20 atomes de Ge sur la circonférence, 24.2% de tubes contenant 19 ou 21 atomes de Ge et 5.4% en contenant 18 ou 22.

L'étude de l'effet d'une polydispersité en diamètre sur les courbes de diffusion met en évidence une très faible dispersion en diamètre des tubes de Ge-imogolites, comme observé pour les Si-imogolites.

L'effet de la concentration sur la forme des oscillations à grand q n'est cependant toujours pas expliqué.

3.2.2.4 Modifications de la densité électronique de l'eau

La densité électronique de l'eau libre vaut $0.334 \text{ e}^-/\text{cm}^3$. C'est cette valeur qui est utilisée dans les profils de densité pour le calcul de l'intensité diffusée. Or, il est possible que proche de la surface, la structure de l'eau soit différente, en fonction des interactions qui peuvent s'établir avec les atomes de surface. L'une des conséquences serait donc la modification de la densité électronique pour cette couche d'eau.

Dans notre cas, deux couches de 6 \AA d'épaisseur sont considérées (une à l'intérieur et une à l'extérieur), avec une densité électronique qui diffère légèrement de celle de l'eau libre (Figure 8).

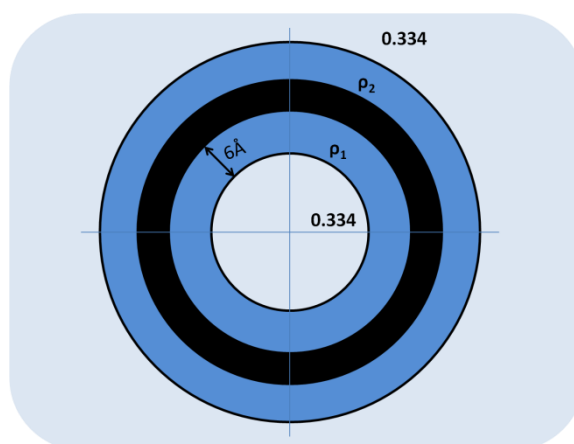


Figure 8 : Représentation schématique d'un nanotube d'imogolite comprenant une couche d'eau adsorbée à l'intérieur et à l'extérieur du tube, dont les densités électroniques peuvent différer de celle de l'eau libre.

La Figure 9 illustre l'effet que peut avoir la considération d'une couche d'eau adsorbée sur les parois internes et externes des tubes. Cinq cas sont reportés sur cette figure : le premier correspond à de l'eau libre de part et d'autre du tube, puis une densité électronique légèrement supérieure (0.434) ou légèrement inférieure (0.234) est considérée à l'intérieur ou à l'extérieur du tube, de manière symétrique ou non.

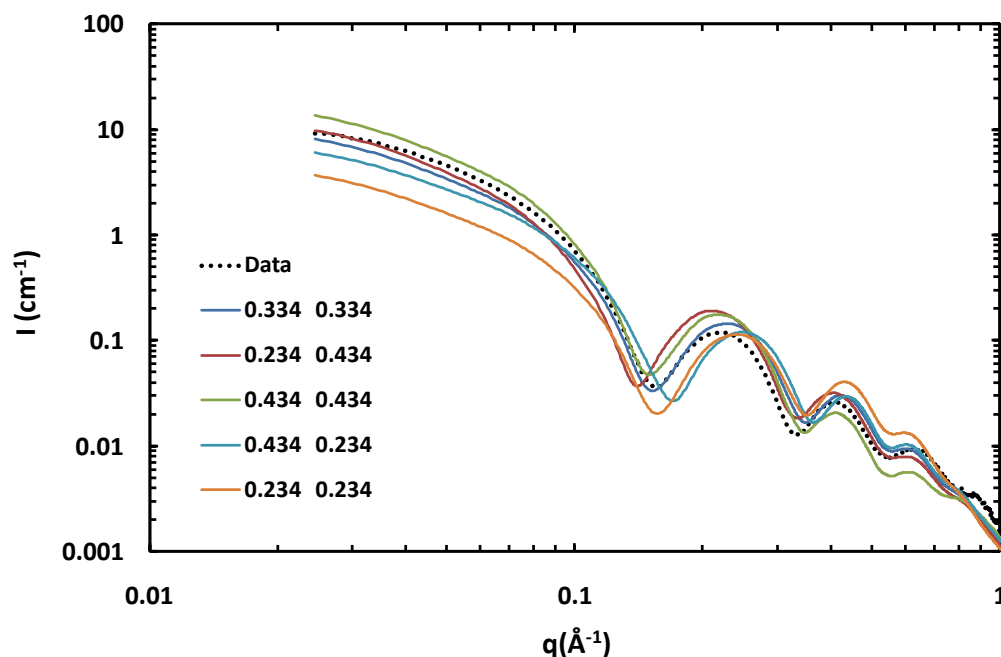


Figure 9 : Calcul de l'intensité diffusée par un cylindre creux avec près des parois une couche d'eau adsorbée de densité électronique différente de celle de l'eau libre. Les tubes ont une longueur $L=20\text{nm}$ et $N=20$ atomes de Ge sur la circonférence.

On remarque d'abord que les deux cas symétriques (orange et vert) sont ceux qui ajustent le moins bien la courbe expérimentale : lorsque la densité de l'eau est plus faible ($0.234\text{e}^-/\text{cm}^3$), l'intensité est trop faible à petit q puis trop élevée à grand q , et inversement lorsque la densité de l'eau est plus élevée ($0.434\text{e}^-/\text{cm}^3$).

Si l'on considère ensuite les deux cas asymétriques (rouge et bleu clair), on constate que même si à petit q le calcul semble mieux ajuster la courbe expérimentale, les oscillations restent moins bien ajustées que dans le cas où il y a de l'eau libre de part et d'autre.

Cet ajustement du profil de densité n'apporte donc pas d'amélioration significative, au contraire, c'est le cas de l'eau libre qui semble le mieux ajuster la courbe expérimentale. D'autre part, les modifications sur la forme des oscillations apportées par ces couches ne sont que minimales en comparaison de l'effet observé expérimentalement. Il est donc peu probable qu'une modification de fréquence des oscillations soit apportée uniquement par la modification de la densité électronique de l'eau proche des parois.

3.2.2.5 Variations de diamètre le long d'un même tube

Certaines images TEM semblent montrer de légères variations de diamètre le long de la section des tubes (Levard, et al., 2008). Nous avons donc examiné l'effet d'une variation de diamètre au sein d'un même tube. Pour cela, les tubes sont divisés en manchons de longueur ajustable comme représenté Figure 10.

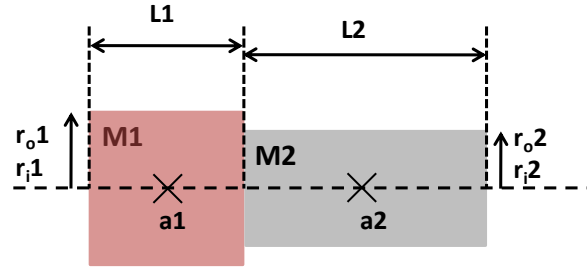


Figure 10 : Représentation schématique d'un tube composé de deux manchons M₁ et M₂ accolés.

Chaque manchon i est défini par sa longueur $L(i)$, son rayon interne $r_i(i)$, son rayon externe $r_o(i)$ et son centre $a(i)$. Dans le cas de N cylindres creux accolés, l'amplitude de l'intensité diffusée pour une orientation α du tube s'exprime comme :

$$f = \sum_{k=0}^N \left[2 \left[V^{out} \frac{J_1(q_p R_k^{out})}{\Delta \rho^{out} \times q_p R_k^{out}} - V^{in} \frac{J_1(q_p R_k^{in})}{\Delta \rho^{in} \times q_p R_k^{in}} \right] \times \text{sinc} \left(q_0 L_k / 2 \right) \times [\cos(q_0 a_k) + i \sin(q_0 a_k)] \right]$$

L'intégration de $f(\alpha)$ sur l'ensemble des orientations possibles donne ensuite accès à l'intensité diffusée pour l'ensemble des tubes de la solution.

Le facteur de forme de tubes composés de 4 manchons de deux types différents et assemblés aléatoirement est calculé et représenté Figure 11. Le manchon M1 a un rayon interne de 15.45Å, un rayon externe de 22.7Å et une longueur de 16.25Å. Le manchon M2 a un rayon interne de 10.7Å, un rayon externe de 18.2Å et une longueur de 19.5Å.

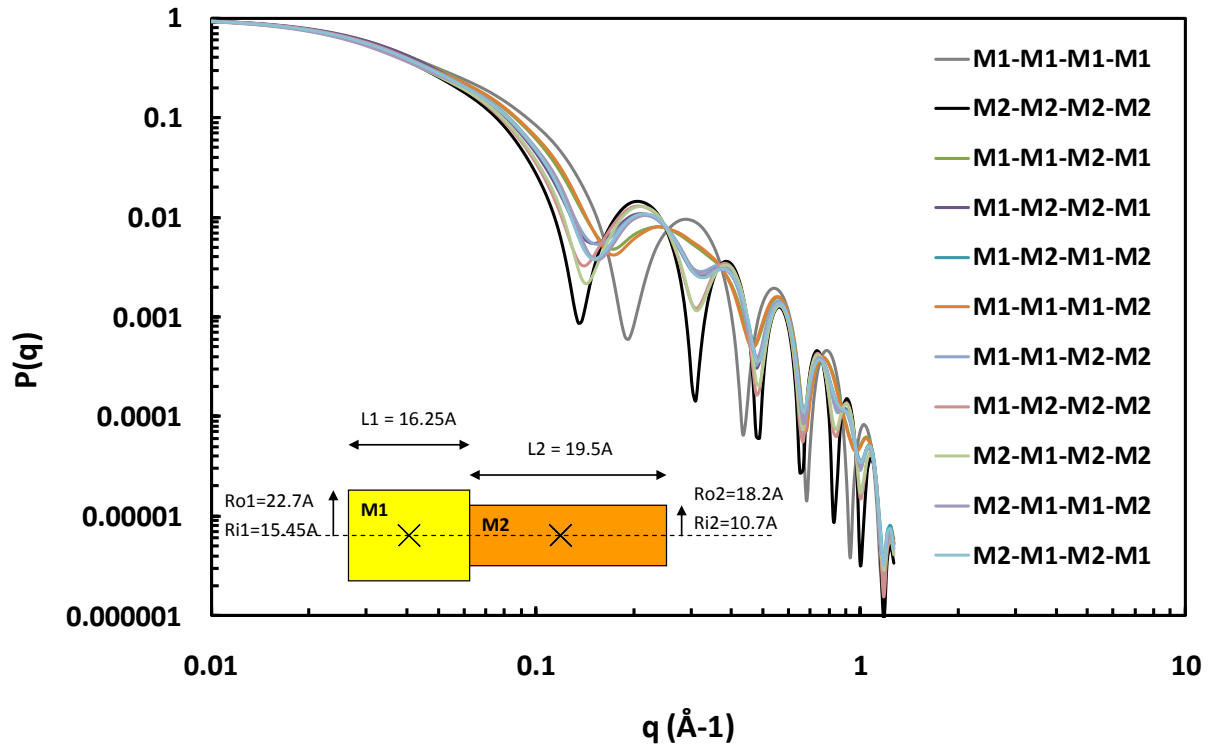


Figure 11 : Modification du $P(q)$ par une variation de rayon le long de l'axe du tube. Deux manchons M1 et M2 sont considérés, et peuvent être assemblés de 11 manières différentes. Le $P(q)$ a été calculé pour chacun de ces assemblages.

Selon l'assemblage considéré pour les 4 manchons, le facteur de forme est plus ou moins proche de celui d'un cylindre creux sans variation de diamètre. On remarque dans deux cas particuliers (M1-M1-M1-M2 et M1-M1-M2-M1) que la deuxième oscillation a disparu. D'autres modifications des oscillations apparaissent à plus grand q dans d'autres cas.

Il est donc possible par cette méthode de modifier de manière significative le facteur de forme des tubes. Cependant, si l'on regarde les valeurs des minima des oscillations, on remarque que celles-ci ne correspondent toujours pas aux positions relatives mesurées expérimentalement. Par ailleurs, ces modifications d'oscillations apparaissent comme des accidents et ne correspondent jamais à une variation régulière de leur fréquence, comme ce qui était observé expérimentalement à faible concentration, et ce même en multipliant le nombre de manchons possibles. Cette approche n'est donc finalement pas concluante pour l'ajustement des données expérimentales.

Par ailleurs, au niveau cristallographique, la compatibilité de deux manchons de rayons différents est difficile à réaliser. En effet, il faut d'une part que suffisamment de liaisons covalentes puissent s'établir entre les atomes malgré le décalage induit par une telle différence de rayon, mais d'autre part il faut également s'assurer de la compatibilité des rayons des différentes couches. Ce second point peut être rationalisé en calculant la différence de rayon nécessaire pour superposer la couche d'atomes d'oxygène interne d'un tube avec la couche externe d'un autre tube, ce qui permettrait d'accrocher les deux manchons sans trop fragiliser la structure dans son ensemble.

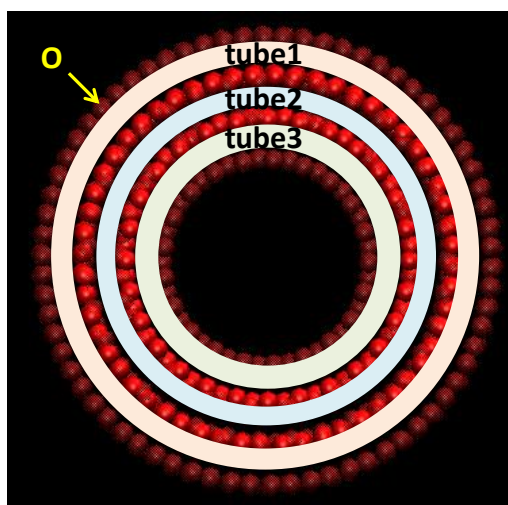


Figure 12 : Superposition de trois tubes contenant 11, 18 et 25 atomes de Ge dans la circonférence. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge.

Partant du tube central contenant 18 atomes de Ge sur la circonférence, le nombre d'atomes des tubes internes et externes a été ajusté de manière à observer la superposition des couches d'oxygène. Cette superposition est obtenue pour des écarts de 7 atomes dans la circonférence, soit 11 atomes pour un rayon plus petit et 25 atomes pour un rayon plus grand. Pour 11 atomes, le tube a un diamètre interne de l'ordre de 1,6nm, ce qui est faible comparé aux diamètres mesurés pour les Ge imogolites (de l'ordre de 3 nm). De même, pour 25 atomes, le diamètre externe vaut 4,6nm, ce qui est nettement supérieur aux diamètres observés expérimentalement. Des écarts de 7 atomes dans la circonférence le long d'un même tube induiraient donc des variations de diamètres élevées,

qui devraient être nettement visibles en microscopie ou même en diffusion, ce qui n'est pas le cas. Il est donc peu probable que de telles variations existent réellement. Des variations plus faibles en diamètre ne permettent cependant pas d'aligner les plans d'atomes d'oxygène correctement, ce qui induirait dans la structure des distorsions élevées, fragilisant l'ensemble. Finalement, la probabilité d'avoir des variations de diamètre le long d'un même tube semble donc assez faible, et les distorsions observées parfois par microscopie (Levard, et al., 2008) sont probablement dues à un endommagement de la structure sous faisceau.

3.2.2.6 Conclusions sur la diffusion de rayonnement

Parmi les hypothèses considérées pour rendre compte de la dépendance de la forme des oscillations avec la concentration, peu apportent une modification significative du signal dans la région recherchée et aucune n'apporte de réponse satisfaisante.

En particulier, on remarque que de faibles variations de densité électronique (cas de couches d'eau adsorbées par exemple) sont totalement masquées par la densité électronique du Ge et ne modifient pas l'intensité. Les modifications structurales (de section ou arrangement en une surstructure) modifient bien la dépendance en q de l'intensité mais sans modifier de manière systématique la fréquence des oscillations aux grands q . Cette modulation n'est donc représentative ni d'un arrangement particulier des tubes ni d'une modification de la section le long du tube.

3.2.3 Observation des nanotubes en cryo-MET

L'observation des particules dans l'espace réel a été effectuée afin de pouvoir détecter des fortes modifications de structures par rapport à celle supposée de type Cradwick, et de refaire les calculs du facteur de forme obtenu en diffusion centrale.

Les deux échantillons 0,25M et 0,5M présentant une allure différente en diffusion centrale ont été dialysés et observés en cryo-MET sans dilution préalable selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2. Une première observation pour une condition classique de grossissement ($\times 80000$) met en évidence la présence de particules, puis ces particules sont observées à un grossissement plus élevé ($\times 200000$).

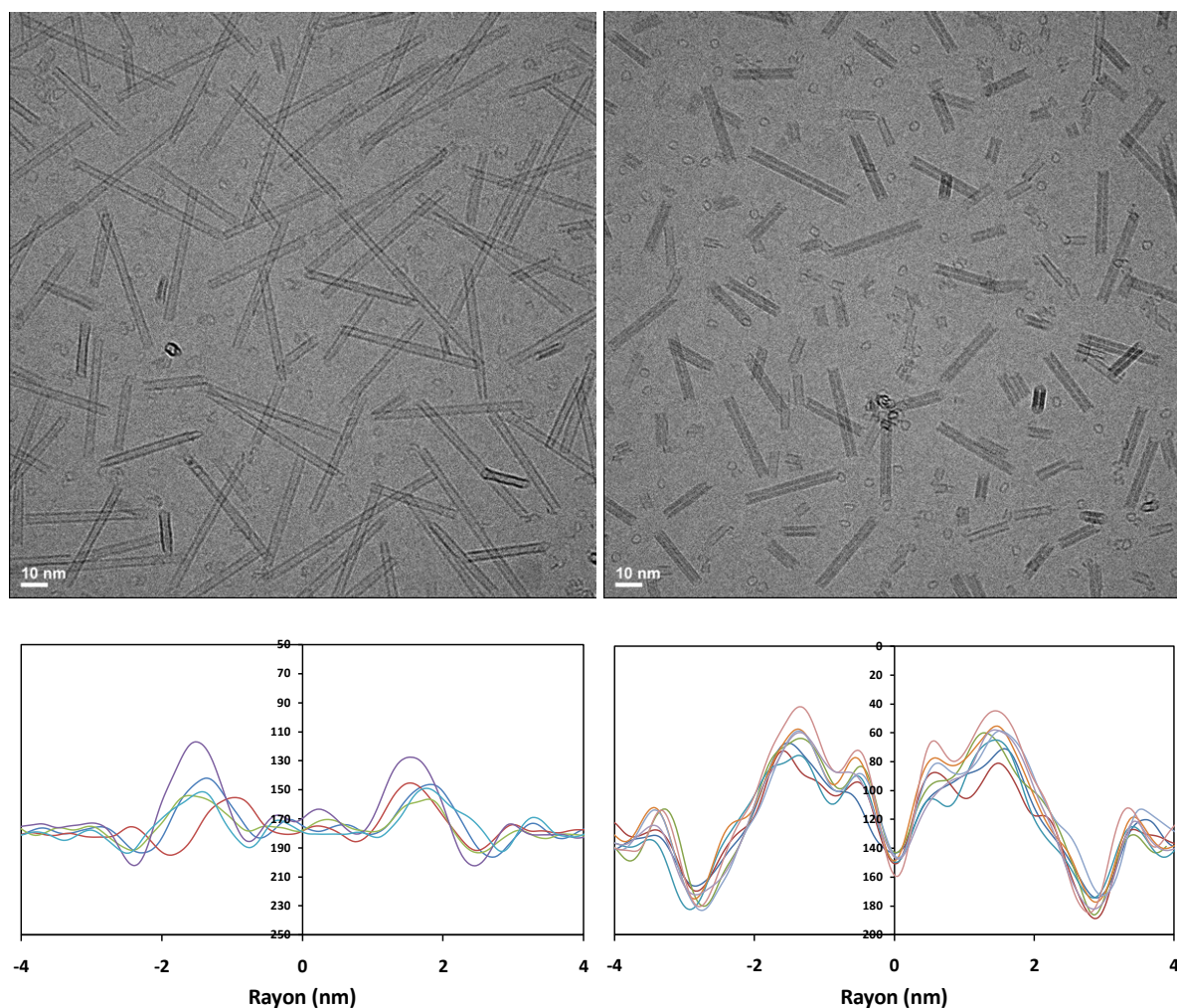


Figure 13 : Images cryo-MET des deux échantillons d'imogolites obtenus à 0,5M (à gauche) et 0,25M (à droite) pour un grossissement de 200000 et dans des conditions de faible dose. En dessous de chaque image est reportée l'analyse en niveau de gris en coupe transversale de plusieurs tubes.

Les deux échantillons montrent de nombreuses différences. Tout d'abord, même si il n'est pas possible d'extraire une valeur exacte de longueur, on constate que les tubes 0.5M sont nettement plus longs que les 0.25M, ce qui était moins clairement détectable à partir des diagrammes de diffusion.

D'autre part, la paroi des tubes 0.25M apparaît comme plus épaisse, voire dédoublée. La mesure du profil de niveau de gris perpendiculairement aux tubes, et ce pour différents tubes, permet de confirmer cette observation : si les tubes 0.5M présentent un profil avec un seul maximum de part et d'autre du centre du tube, les tubes 0.25M présentent un profil à double maximum. Le profil montrant un seul maximum est compatible avec la structure type Cradwick supposée pour les tubes, mais la présence de deux maxims sur le même profil implique une structure de paroi différente. En supposant que les deux échantillons gardent une structure locale proche, cela n'est possible que si les parois du 0.25M consistent en deux parois classiques placées côte à côte, formant ainsi des tubes double-paroi. Il s'agit de la première mise en évidence d'une structure type double-paroi dans le cas des imogolites.

Par ailleurs, on remarque dans les deux cas la coexistence des tubes simple-paroi avec quelques tubes double-paroi (et inversement), ainsi que la présence de petites particules, qui pour certaines apparaissent comme facettées. Ces particules pourraient être des précurseurs n'ayant pas réagi et restant en solution en fin de synthèse, ou encore une phase secondaire issue de la synthèse. Au vu de leurs dimensions (de l'ordre de 5 nm), ces particules ne sont pas éliminées lors de la dialyse. Nous verrons par la suite qu'il s'agit probablement d'une phase secondaire et non de précurseurs. La quantification de ces sous-phases montre par ailleurs qu'une des deux phases tubulaires est majoritaire : à 0,5M il y a en solution 99% de tubes simple-paroi, et à 0,25M il y a 96% de double-paroi. Les petites particules représentent quant à elle de l'ordre de 50% en nombre, ce qui est négligeable en masse.

3.3 Caractérisation couplée SAXS et Cryo-TEM

Dans la suite du chapitre, les abréviations SW et DW seront utilisées respectivement pour une structure simple-paroi et double-paroi.

3.3.1 Profil de densité électronique des imogolites

Le profil de densité électronique est recalculé selon la méthode décrite précédemment, mais en doublant le nombre de couches présentes par paroi.

La Figure 14 montre le profil obtenu de cette manière pour un tube interne à 10 atomes de Ge et un tube externe à 23 atomes de Ge.

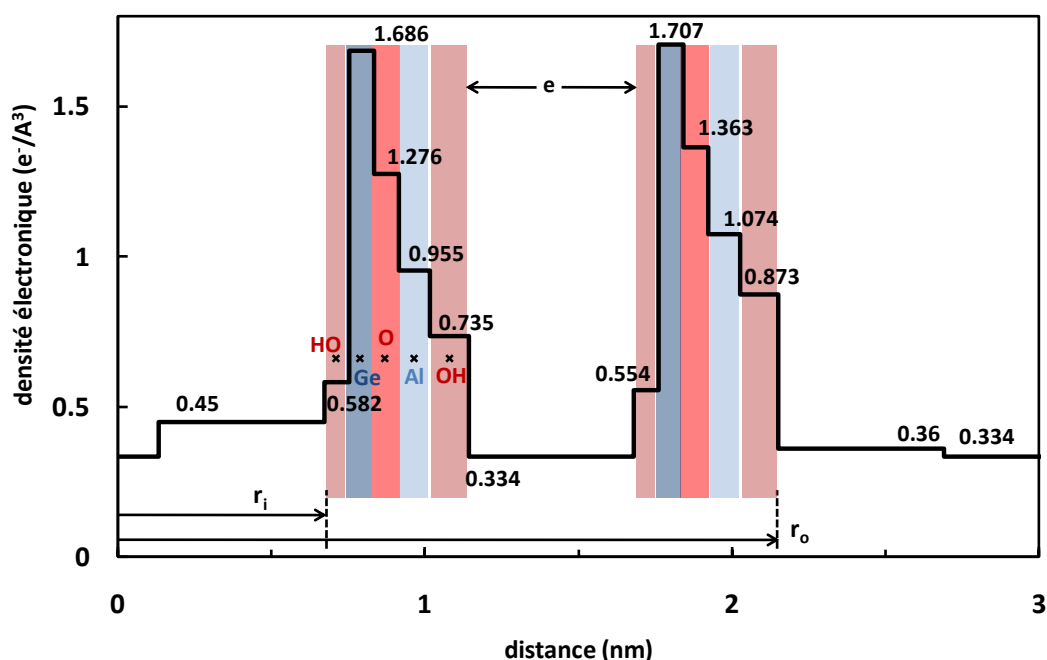


Figure 14 : Profil de densité électronique d'un tube double-paroi. Le tube interne comprend 10 atomes de Ge sur sa circonférence et le tube externe en comprend 23.

Entre les deux éléments de la double paroi se trouve une couche d'eau interparoi, dont la densité électronique, étant donnée la faible épaisseur de cette couche, est celle d'une eau confinée qui peut être sensiblement différente de celle de l'eau libre. Cette densité électronique, ainsi que l'épaisseur e de la couche d'eau interne, constituent deux paramètres supplémentaires ajustables à partir des courbes de diffusion centrale.

Pour les couches atomiques en revanche, le nombre d'atomes de Ge suffit entièrement à les définir, et les parois internes et externes sont définies de la même manière que les parois isolées.

L'ajustement des différents paramètres (N_{Ge} interne, N_{Ge} externe, e , densités des couches d'eau interparoi p_i et proches de la surface, et enfin polydispersité) est fait à partir du fit des courbes de diffusion en corrélation avec les observations cryo-TEM.

3.3.2 Rayons des tubes internes et externes

L'étude détaillée des images de microscopie permet d'extraire des valeurs de rayon interne et externe des imogolites dans les deux cas, et également la distance apparente entre les deux parois. Cette étude n'est possible que sur des images prises près de la focale, sur lesquelles les dimensions n'apparaissent pas modifiées. La superposition d'un grand nombre de tubes extraits de la même image permet d'augmenter le contraste et de mesurer précisément les dimensions (Figure 15).

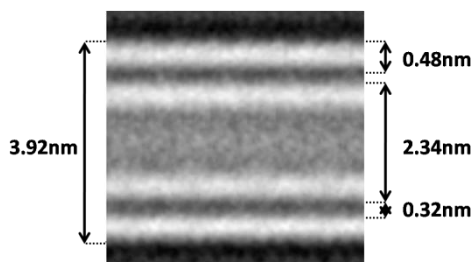


Figure 15 : Dimensions extraites des images cryo-TEM du 0.25M

A partir de ces dimensions, il est possible de remonter au nombre d'atomes de Ge du tube interne et du tube externe. Par exemple pour le tube interne, le TEM donne un diamètre externe de 2.34nm, ce qui correspondrait à 10 atomes de Ge sur la circonférence. De même pour le tube externe, le TEM donne un diamètre externe de 3.92nm, ce qui se situe entre 20 et 21 atomes de Ge, dont les diamètres externes valent respectivement 3.84 et 3.98nm.

La prise en compte de ces dimensions permet donc de déterminer précisément les rayons des différentes couches du profil de densité électronique et de recalculer l'intensité diffusée dans le cas d'une structure double-paroi. Le meilleur ajustement des courbes expérimentales SAXS est obtenu pour un tube interne à 10 atomes de Ge et un tube externe à 23 atomes de Ge.

La SAXS et la cryo-TEM donnent donc des résultats cohérents pour les rayons des tubes. Une légère différence apparaît cependant quant à la détermination du rayon du tube externe. Pour un même rayon interne, une variation du rayon externe induit une couche d'eau interparoi plus ou moins

large, et la détermination de cette épaisseur peut être effectuée par SAXS avec une grande précision (Figure 16).

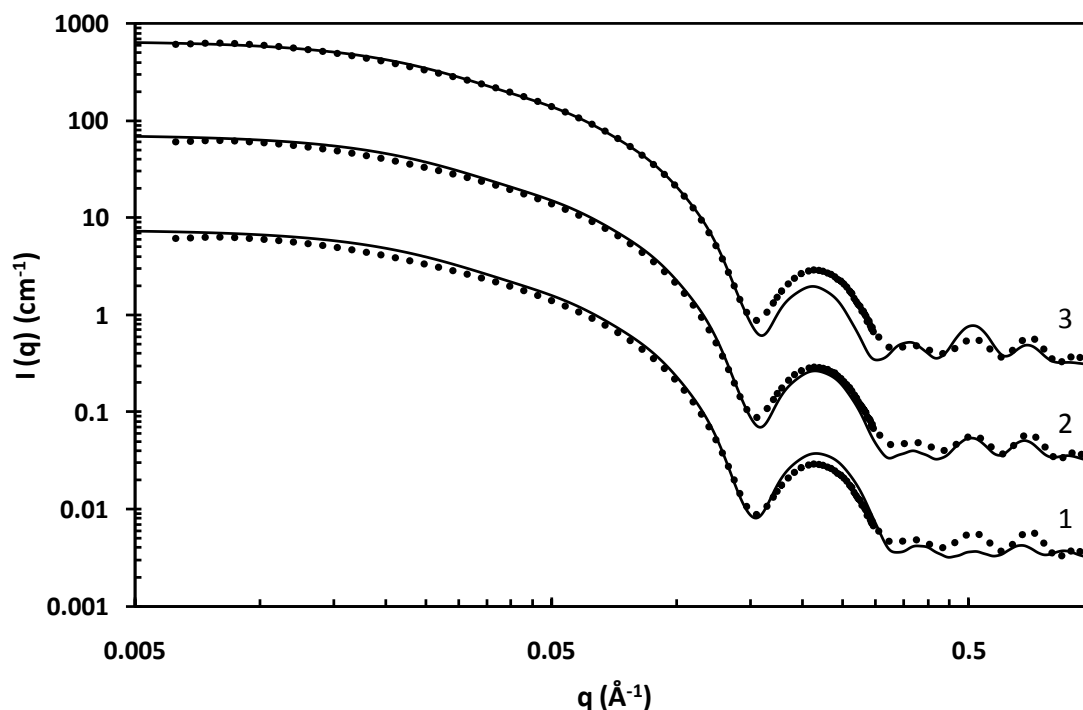


Figure 16 : Effet de la variation de la distance inter-paroi sur l'ajustement des courbes de diffusion. En 1, $d=3.8\text{\AA}$; en 2, $d=5.4\text{\AA}$ et en 3, $d=6.9\text{\AA}$. Dans un souci de lisibilité des courbes, la courbe 1 a été divisée par 10 et la 3 a été multipliée par 10. Le meilleur ajustement est obtenu dans le cas intermédiaire $d=2.7\text{\AA}$.

De faibles variations de cette épaisseur induisent une modification importante des oscillations à grand q , en particulier sur leur intensité relative. Sur les trois cas présentés Figure 16, seul le cas intermédiaire permet de rendre compte des oscillations observées expérimentalement. L'épaisseur de la couche d'eau peut donc être déterminée par SAXS avec une précision de moins d' 1\AA .

Si l'on envisage le cas où le tube externe aurait 20 atomes de Ge avec un tube interne à 10, cela donnerait une épaisseur interparoi de 0.76\AA , ce qui signifie qu'aucune molécule ne peut être présente entre ces deux parois. Typiquement, cela signifie l'absence d'eau ou de contre ions entre ces deux parois. Par ailleurs, cette épaisseur est également inférieure à la longueur moyenne d'une liaison covalente O-O (de l'ordre de 1.5\AA). Il est par conséquent peu probable qu'une structure avec deux tubes emboîtés dont les parois seraient si proches l'une de l'autre soit stable dans le temps, et la valeur donnée par la SAXS semble plus réaliste que celle donnée par cryoMET.

Finalement, le motif double paroi est donc composé de 23 atomes de Ge sur la couche externe et 10 sur la couche interne, ce qui confère au tube un diamètre interne de $1.3 \pm 0.1\text{nm}$ et un diamètre externe de $4.3 \pm 0.1\text{nm}$. L'espace entre les deux parois vaut quant à lui 5.4\AA , ce qui rend possible l'établissement de liaisons interparoi ou de forces plus faibles de type électrostatique participant à la stabilité de l'ensemble de la structure.

Le motif simple-paroi est composé de 20 atomes de Ge, lui conférant un diamètre externe de 3.5 ± 0.15 nm.

3.3.3 Ajustement de la longueur

L'ajustement de la longueur se fait à petit q . On remarque cependant sur la Figure 1 que le comportement à petit q ($q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) est semblable pour toutes les concentrations, ce qui impliquerait une longueur du même ordre de grandeur. Le meilleur ajustement de cette pente est obtenu pour des longueurs de l'ordre de 20 nm, dans les cas SW et DW. On ne retrouve donc pas la différence de longueur observée en cryo-MET.

Les intensités calculées jusqu'à présent ne prennent pas en compte de facteur de structure, ce qui suppose que les tubes n'interagissent pas entre eux. Or, dans le cas 0.5M par exemple, le volume moyen disponible par tubes est de $(3 \times L \times 40) / (0.5 \times N_a \times 4.25) = 1.87 \times 10^{-23} \text{ m}^3$ (voir chapitre 4 paragraphe 4.3.2 pour le détail du calcul), soit une distance moyenne entre les tubes de 26.6 nm. Si les tubes font 20 nm de long, la distance moyenne intertubes est nettement supérieure à leur longueur, et on peut supposer les interactions entre les tubes négligeables. Cependant, pour des longueurs de tubes plus élevées, cette hypothèse devient contestable. Si les tubes commencent à interagir entre eux, alors il est nécessaire de calculer le facteur de structure en plus du facteur de forme pour reproduire correctement les courbes de diffusion. En l'absence de calcul de $S(q)$, la mesure de longueur à partir de la diffusion donne des valeurs sous-estimées, ce qui peut expliquer pourquoi la différence de longueur entre SW et DW n'est pas retrouvée ici. Afin de mesurer correctement cette longueur, il sera donc par la suite nécessaire soit de calculer le $S(q)$ pour les ajustements des courbes de diffusion, soit d'avoir recours à une autre technique de caractérisation.

Dans le cas où la longueur reste faible devant la distance moyenne intertubes, la diffusion centrale devrait en revanche permettre de mesurer correctement la longueur moyenne des tubes. Il s'agit des cas où la concentration reste faible, ce qui correspond aux cas où les tubes sont double-paroi. Pour ces tubes, la diffusion de rayonnement permet également de quantifier le rapport de longueur entre le tube interne et le tube externe (Figure 17).

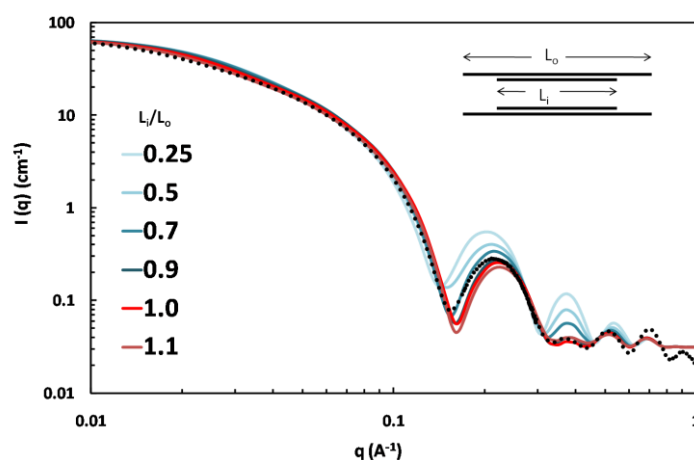


Figure 17 : Intensité diffusée calculée pour un tube double paroi dont les longueurs relatives varient. La valeur affichée correspond au rapport entre la longueur du tube interne et du tube externe.

Le rapport de longueur entre tube interne et tube externe modifie fortement les intensités relatives des oscillations, en particulier entre la première et la seconde. Ainsi, seuls les cas où les deux longueurs sont très proches permettent de rendre compte de la forte atténuation de la 2^{ème} oscillation par rapport à la première. L'intensité calculée pour les minima de ces oscillations est également impactée par ce rapport de longueur, et on remarque que lorsque le tube interne est plus court que le tube externe, l'intensité calculée au niveau du premier minimum est nettement au-dessus de l'intensité mesurée.

Finalement, seul le cas où le rapport entre les deux longueurs vaut 1 permet d'ajuster correctement les données expérimentales. Les tubes internes et externes ont donc exactement la même longueur. Ceci laisse à penser que cette structure existe dès le début de la croissance, que ce ne sont pas deux tubes simple-paroi formés séparément et emboîtés par la suite. Un tube double-paroi n'est pas le résultat d'un assemblage entre deux tubes simple-paroi.

Ceci constitue un résultat important quant à la stabilité de la structure. En effet, le calcul des énergies globales de structure permettant de prédire le diamètre des nanotubes d'imogolites (Konduri, et al., 2006) donne une structure stable autour de 20 atomes de Ge sur la circonférence mais également une énergie très élevée pour des tubes à 10 atomes de Ge. Ces tubes n'existeraient donc probablement pas à l'état isolé, et leur stabilisation semble donc permise au sein de la structure double-paroi par la présence du tube externe, via des effets de confinement par exemple. Il n'y a donc aucune raison que ces tubes se forment de manière isolée pour ensuite s'insérer dans un tube de diamètre plus large. En revanche, si dès le début de la croissance la structure des tubes est double-paroi, alors les forces en présence sont modifiées et la formation d'un tube à 10 atomes de Ge sur la circonférence peut devenir possible.

3.3.4 Effet de la polydispersité

Dans les deux cas simple-paroi et double-paroi, on considère une distribution de diamètre de type gaussien afin d'estimer la polydispersité des tubes. Cette polydispersité est très faible pour les simple-paroi (voir paragraphe 3.2.2.3), mais également pour les double-paroi.

Ainsi, les tubes simple-paroi sont majoritairement à 20 atomes de Ge (70% de la population de tubes) avec un mélange de 18/21 (24.2%), 19/22 (5.4%) atomes de Ge, tandis que les double-paroi sont majoritairement à 23 atomes de Ge (78.8% de la population de tubes) sur la circonférence externe et 10 atomes sur la circonférence interne avec 21.2% de tubes avec 22 ou 24 atomes de Ge sur la circonférence externe.

3.3.5 Densités électroniques de l'eau

Les densités électroniques des couches d'eau entre les deux parois (eau confinée) et près des parois (eau adsorbée) sont également ajustées (voir profil de densité Figure 14).

La précision sur cet ajustement reste néanmoins faible, car face aux couches atomiques de Ge et Al dont les densités électroniques sont de l'ordre respectivement de 1.4 et $1e^-/\text{\AA}^3$, l'intensité diffusée est peu sensible à une modification des densités des couches d'eau. La valeur de l'intensité diffusée est principalement contrôlée par les densités électroniques et les rayons des couches atomiques.

3.3.6 Ajustement final, structure optimisée

Tous ces ajustements permettent de calculer un profil de densité électronique optimal pour chacune des deux structures SW (cas 0.5M) et DW (cas 0.25M) (Figure 18).

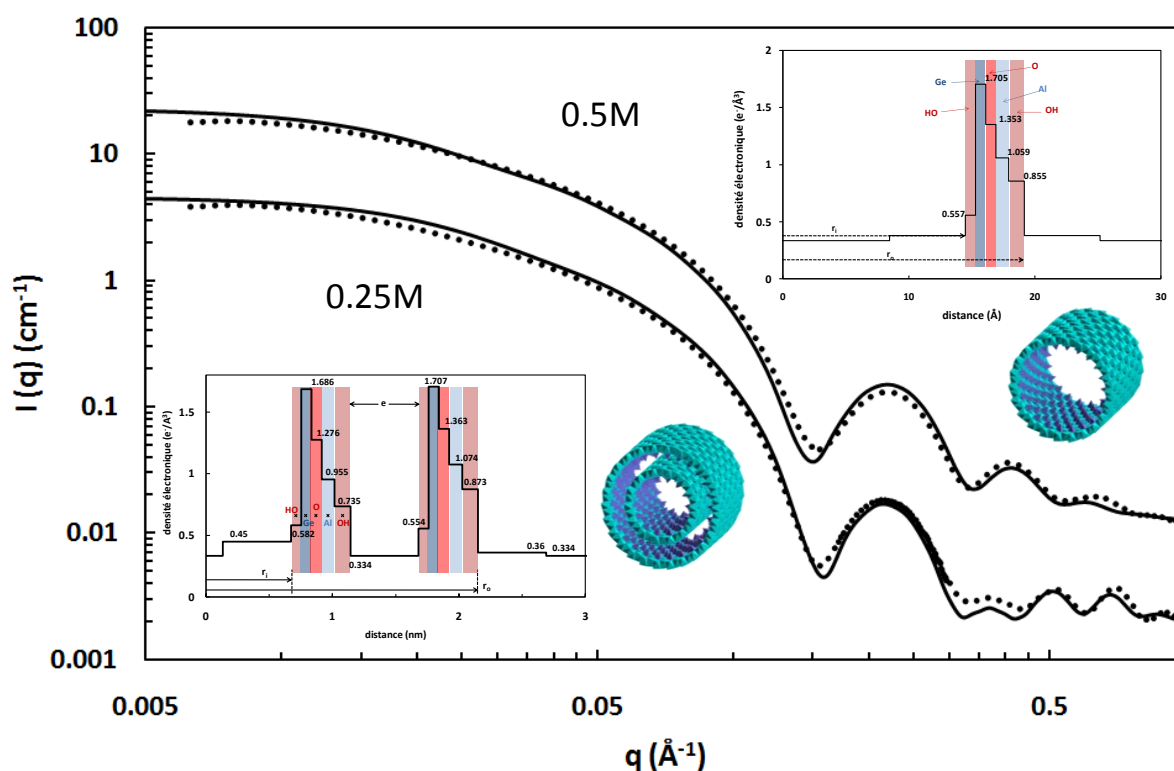


Figure 18 : Ajustement final des courbes SAXS 0.25M et 0.5M. Les profils de densité électronique utilisés pour le calcul de chaque courbe sont également reportés, ainsi que la structure tubulaire associée.

Le tube SW contient 20 atomes de Ge tandis que le tube DW en contient 23 à l'extérieur et 10 à l'intérieur. Les diamètres externes des tubes valent donc finalement $3.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ pour le SW et $2.3/4.3 \pm 0.1 \text{ nm}$ (diamètre externe du tube interne/diamètre externe du tube externe) pour le DW. La polydispersité en rayon est faible avec une largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne de 0.1 nm . Enfin, la longueur utilisée pour le fit est de 20 nm dans les deux cas.

La caractérisation en diffusion couplée à la cryo-TEM a donc permis de mesurer précisément les diamètres internes et externes des tubes, ainsi que l'espacement entre les deux parois de la structure double-paroi. Par ailleurs, l'intensité diffusée n'est que peu sensible à de faibles

modifications dans les densités électroniques de diffusion, rendant cette technique peu sensible à la présence de défauts de surface ou d'une structure spécifique d'eau adsorbée près des parois.

Le seul désaccord entre les deux techniques réside dans la mesure de longueur, pour laquelle le calcul de l'intensité tel que nous l'avons effectué est contestable aux plus fortes concentrations. Dans un souci d'amélioration, il faudrait calculer le facteur de structure des dispersions aux différentes concentrations afin de permettre la mesure de la longueur à partir des courbes SAXS dans la gamme petit q . Nous aurons cependant recours à une autre technique de caractérisation afin de mesurer ces longueurs précisément, comme cela sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

3.4 Structure locale des tubes

3.4.1 Deux structures de type imogolite

La structure double-paroi n'ayant jamais été observée auparavant, que ce soit dans le cas d'imogolites ou plus généralement d'autres matériaux tubulaires inorganiques, nous avons avant tout vérifié qu'il s'agissait bien d'une structure de type imogolite. En effet, si le signal de diffusion centrale correspond bien à celui observé pour une structure type Cradwick décrite pour les Si-imogolite, il n'est que peu sensible aux modifications de composition ou de structure locale des parois.

La preuve d'une structure type imogolite peut-être obtenue en FTIR (cf chp 1) par l'observation de certaines bandes caractéristiques. Dans ce but, une fraction des solutions 0.25M et 0.5M a été lyophilisée puis analysée en FTIR entre 400 et 1000 cm^{-1} .

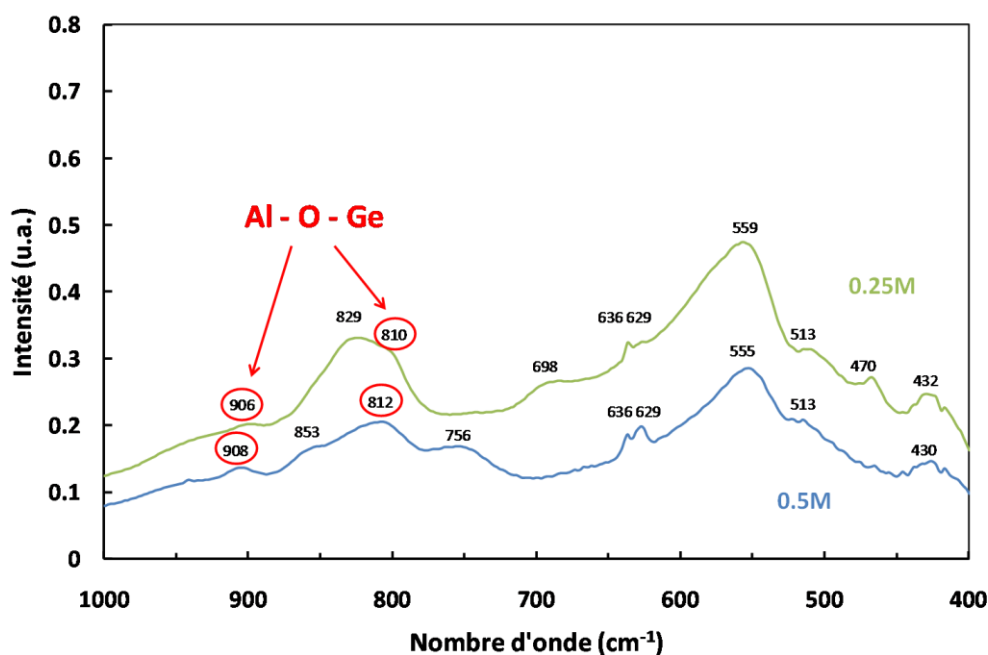


Figure 19 : Spectre infrarouge des imogolites simple-paroi (0.5M) et double-paroi (0.25M).

Les bandes présentes en dessous de 700cm^{-1} correspondent aux liaisons Al-O, et les bandes visibles à 830 et 850cm^{-1} correspondent aux liaisons Al-O-H de surface. On retrouve sur les deux spectres les bandes caractéristiques des liaisons Al-O-Ge de l'imogolite à 810 et 910cm^{-1} . Ceci confirme la présence de phases imogolites dans les deux échantillons 0.25M (DW) et 0.5M (SW).

L'analyse FTIR montre également des différences entre simple et double-paroi, en particulier au niveau des bandes d'adsorption présentes à 700cm^{-1} (cas DW) et 750cm^{-1} (cas SW). Ces deux bandes étant décalées de 50cm^{-1} , il peut donc s'agir soit de la même liaison dont les modes de vibration sont légèrement modifiés par une modification de l'environnement local entre DW et SW, soit de deux liaisons différentes, l'une présente exclusivement au sein du DW et l'autre présente uniquement au sein du SW.

Dans la structure double-paroi telle qu'elle a été construite précédemment, la structure locale est exactement la même dans le double-paroi et dans le simple-paroi, l'un correspondant en fait à l'assemblage de deux autres de diamètres différents. La spectroscopie infrarouge n'est pas sensible aux dimensions, cependant, une variation de diamètre ou de courbure peut modifier légèrement les forces exercées sur les différentes liaisons, modifiant également leurs modes de vibration. Ainsi, dans le tube interne du DW qui est de diamètre très faible, les atomes sont dans un environnement plus confiné, et certaines vibrations peuvent être partiellement annihilées. Ceci aurait pour effet direct de modifier la fréquence de vibration et donc la position de la bande en FTIR. Il est donc possible que les deux bandes à 700 et 750cm^{-1} correspondent effectivement à la même liaison dont la fréquence de vibration a été déplacée par une modification de la géométrie locale. Le fait que l'on ne note qu'une seule bande pour le double-paroi qui présente deux couches d'Al de deux courbures différentes montre que d'autres grandeurs physiques en plus de la courbure sont à considérer pour rendre compte de ce déplacement.

Par ailleurs, les deux structures SW et DW étant basées sur la même structure locale, les spectres IR doivent être dans l'ensemble ressemblants, ce qui est bien le cas comme l'atteste la Figure 19. Les structures SW et DW telles qu'elles ont été construites précédemment sont donc cohérentes avec le spectre IR des deux échantillons. Cependant, aucune simulation qui permettrait d'attribuer précisément chacune de ces bandes IR n'est disponible à ce jour.

Le déplacement de cette bande d'absorption entre les structures SW et DW montre que la FTIR est une technique parfaitement adaptée pour la différenciation de ces deux structures. La comparaison avec les spectres des Ge-imogolite présentés dans la littérature (Wada, Levard) montre également que ces imogolites avaient probablement toutes une structure double-paroi (Figure 20). Sur chacun des deux spectres correspondant à une imogolite avec 100% du Si substitué par du Ge, on remarque en effet clairement la présence de la bande à 700cm^{-1} caractéristique de la structure double-paroi, et l'absence de la bande de la structure simple-paroi à 750cm^{-1} .

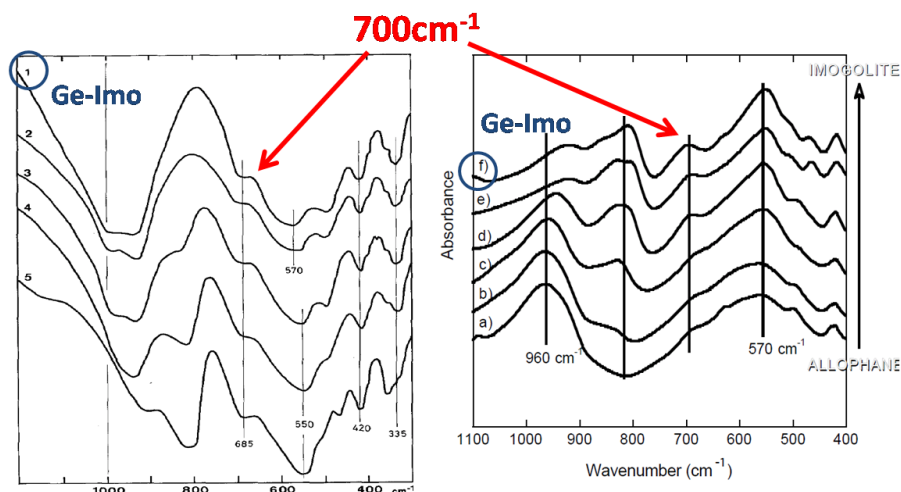


Figure 20 : Spectres IR de Ge-imogolites obtenus par Wada et Wada (gauche) et par Levard (droite). Sur la figure A, les différentes courbes correspondent à une quantité variable de Si et Ge au sein des tubes, de 100% de Ge (courbe 1) à 100% de Si (courbe 5). Sur la figure B, les courbes b à f correspondent à une quantité variable de Si et Ge au sein des tubes, de 5% de Ge (b) à 100% de Ge (e et f) et la courbe a est celle d'une allophane Si.

3.4.2 Environnement local des atomes de Ge

Afin de préciser l'environnement local des atomes de germanium au sein des structures double-paroi et simple-paroi, des analyses ont été effectuées en EXAFS (ELETRA) en transmission sur deux séries d'échantillons lyophilisés au seuil K du Ge, soit 11.103 keV. La première série consiste en une variation de concentration de 0.25M à 0.75M, dont la caractérisation préalable en diffusion centrale a permis d'identifier la structure des tubes obtenus : ceux-ci sont double-paroi à 0.25M et 0.4M, puis pour 0.5M, 0.6M et 0.75M on a des mélanges de simple-paroi et double-paroi en quantités relatives variables. Cette caractérisation est détaillée dans le chapitre 5 paragraphe 5.4.3. Le spectre en $k^2\chi(k)$ de ces échantillons est donné Figure 21.

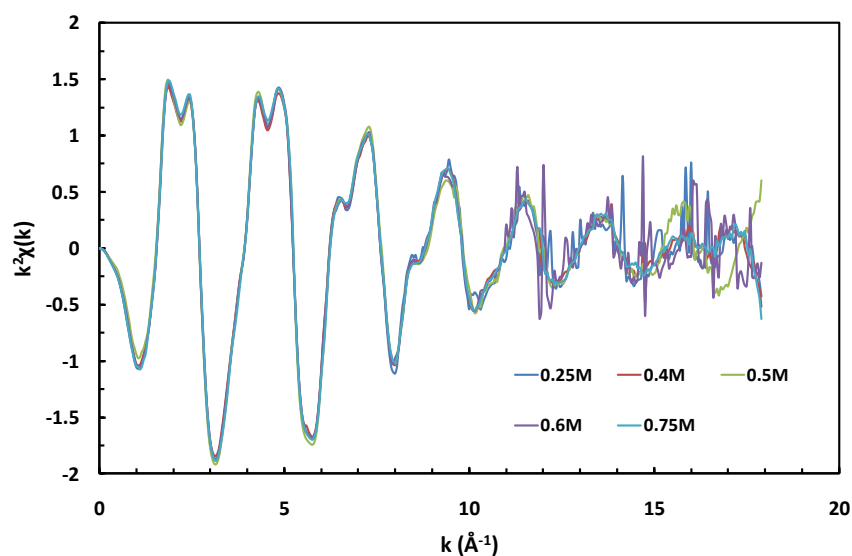


Figure 21 : Spectre EXAFS en représentation $k^2\chi(k)$ des 5 échantillons synthétisés en concentration variable.

On s'intéresse essentiellement à la zone pour laquelle $k < 10 \text{ \AA}^{-1}$, dans laquelle le rapport signal sur bruit reste bon. Cette gamme de k suffit pour connaître le nombre moyen de premiers et deuxièmes voisins des atomes de Ge. L'extraction précise des différentes informations données par les spectres EXAFS nécessite cependant d'effectuer des calculs à partir de la structure, calculs qui sont actuellement en cours.

Malgré tout, il est possible de voir qualitativement sur ces spectres que l'environnement local ne varie pas avec la concentration, et donc entre des structures simple-paroi et double-paroi. Les structures locales de ces deux structures restent donc très proches, ce qui est cohérent avec le mode de construction utilisé préalablement pour les structures double-paroi.

La deuxième série d'échantillons consiste en deux solutions de précurseurs à 0.5M, l'une avec un rapport d'hydrolyse $R=1.5$ menant après chauffage à des tubes simple-paroi (notés précurseurs SW) et l'autre avec un rapport d'hydrolyse $R=2.5$ menant à des tubes double-paroi (caractérisation après chauffage effectuée en diffusion). La Figure 22 reporte ces deux spectres d'absorption, ainsi que celui des tubes 0.5M pour comparaison.

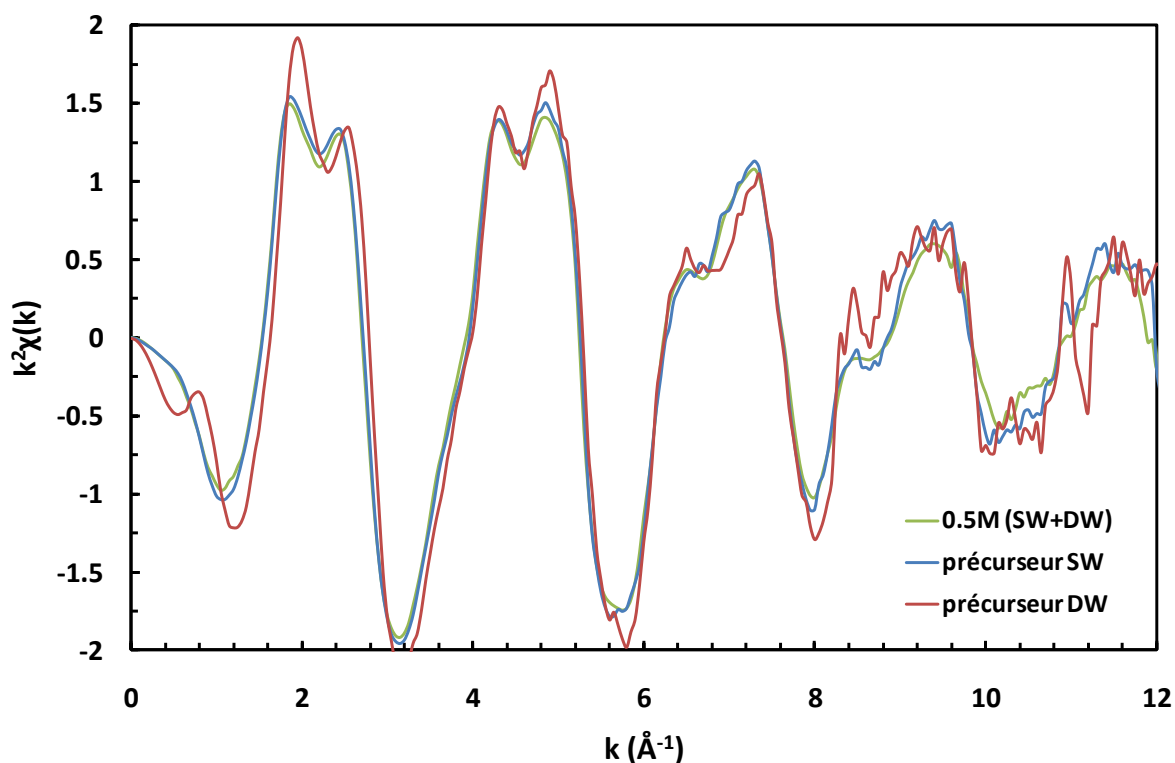


Figure 22 : Spectre EXAFS de deux solutions de précurseurs 0.5M SW et DW, en comparaison avec les tubes 0.5M obtenus à l'état final

Comme précédemment, on peut comparer qualitativement l'allure de ces spectres à petit q . Si le spectre du précurseur SW est très proche de celui des tubes finaux, le spectre du précurseur DW montre quant à lui des différences, en particulier pour $k=0.8 \text{ \AA}^{-1}$ et au niveau du premier maximum. Ceci indiquerait des variations à l'échelle locale entre ces deux solutions de précurseur. Afin de mieux

comprendre l'origine de ces fluctuations, il est cependant nécessaire d'aller plus loin dans le calcul de spectres EXAFS de structures théoriques, calculs non effectués encore à ce jour.

Même si, à l'échelle locale, l'environnement des atomes de Ge au sein des deux structures simple-paroi et double-paroi ne semble pas être très différent, cette analyse EXAFS révèle que dans certains cas des fluctuations apparaissent, mettant en évidence des écarts à la structure théorique telle que nous avons pu la construire précédemment.

3.4.3 Diffusion des rayons X à grand angle

La diffusion des rayons X à grand angle (WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering) est particulièrement sensible à la position exacte de chacun des atomes présents au sein de la structure. Si en SAXS, il est possible d'ajuster correctement le diagramme expérimental en ayant correctement défini les différentes couches (densité électronique et rayon), le calage des diagrammes WAXS dans la zone très grand angle nécessite de connaître précisément la position de chaque atome.

L'analyse WAXS a été faite au Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2, et ce pour différents échantillons de nanotubes d'imogolite SW ou DW, à l'état liquide ou encore lyophilisé. La Figure 23 illustre les images obtenues sur ces échantillons, dans le cas des tubes 0.5M SW et 0.25M DW lyophilisés.

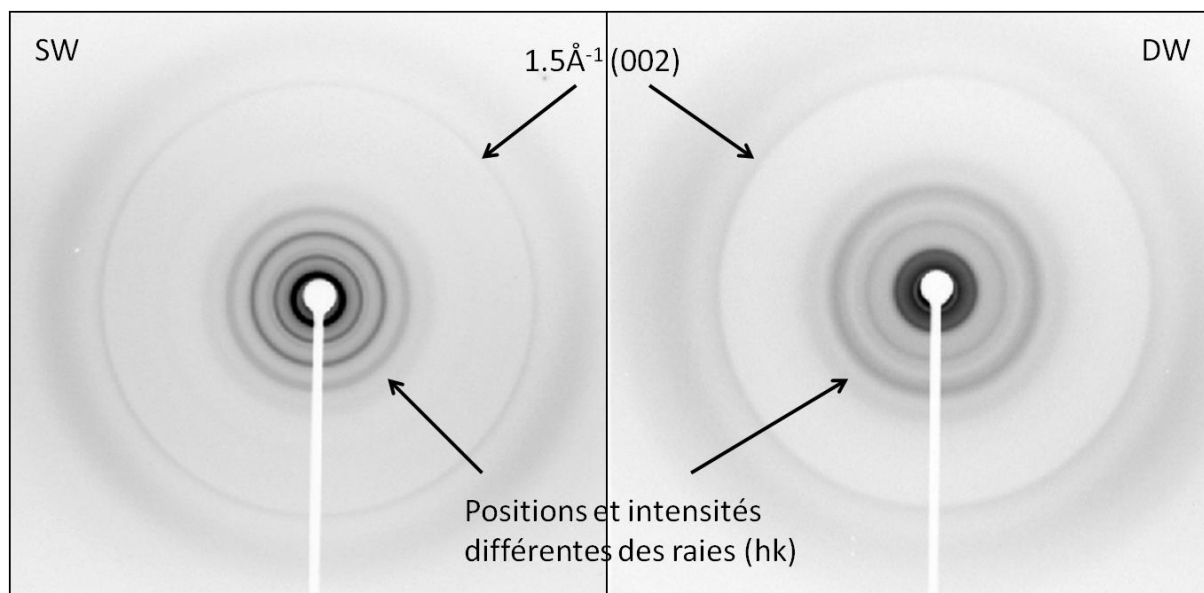


Figure 23 : Clichés WAXS (sur Image Plate) de nanotubes d'imogolites SW et DW après lyophilisation

On note tout d'abord la présence sur les deux images d'une raie à environ 1.5 Å^{-1} correspondant aux plans (002) permettant la mesure de la distance de répétition du motif imogolite le long de son axe principal (voir chapitre 1). En effet, cette période vaut $T = 4\pi/q \approx 8.4 \text{ Å}$, ce qui est en bon accord avec la

période mesurée préalablement sur les imogolites (Wada, et al., 1982). La raie (001) est quant à elle éteinte. En effet, la période vraie est $T=8.5\text{\AA}$ mais la période de la structure projetée sur l'axe du tube est $T/2$. Les raies 00l correspondent à des sommes de termes en $\exp(iQ_z z_i)$, où seule la structure projetée intervient. Après projection sur z , l'intensité de la raie de diffusion est proportionnelle à $G_z = 2\pi \frac{n}{T/2}$ avec n entier, soit $G_z = 4\pi \frac{n}{T} = 2\pi \frac{l}{T}$, ce qui implique que les raies 00l avec l impair sont toutes éteintes.

Par ailleurs, on remarque que les autres raies à plus petits vecteurs d'onde diffèrent en position et en intensité entre les deux structures SW et DW (Figure 24). Ceci révèle des différences dans l'organisation des tubes entre eux ainsi que pour leurs facteurs de forme, comme cela avait déjà été observé sur les expériences de diffusion. Ces diagrammes présentent des pics qui sont représentatifs soit de l'organisation des tubes en fagots (à petits q , typiquement pour $q \leq 1\text{\AA}^{-1}$) soit de la structure à l'échelle atomique (à grands q , en particulier au-delà de 1.4\AA^{-1}).

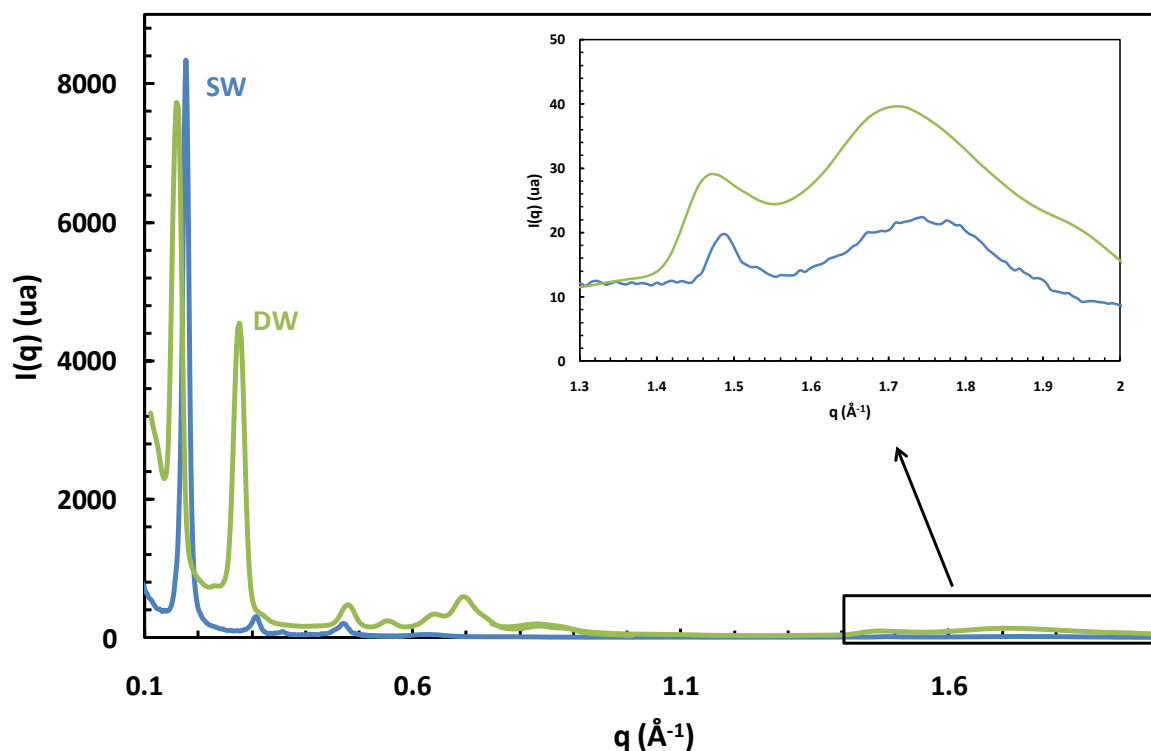


Figure 24 : Diagramme WAXS des deux échantillons SW et DW obtenus d'après les deux images présentées Figure 22

3.4.3.1 Zone petit q ($<1\text{\AA}^{-1}$)

Nous commençons tout d'abord la partie petit q des « grands angles ». Au sein des fagots, les imogolites s'organisent en réseau 2D hexagonal (Figure 25).

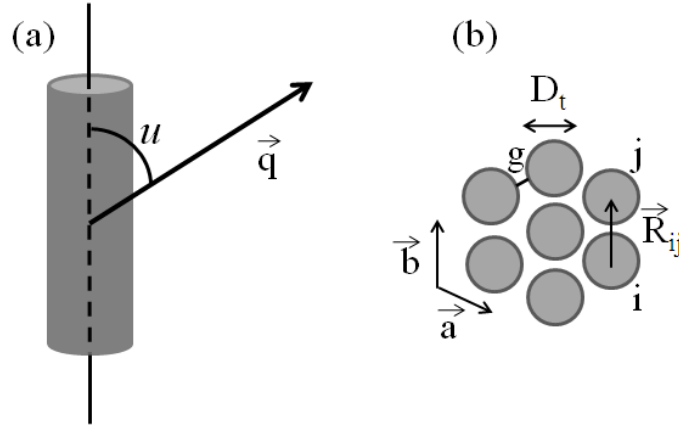


Figure 25 : Réseau 2D hexagonal, définition des notations utilisées pour la suite

L'intensité diffusée par ces fagots est calculée à petits q dans l'approximation homogène (Cambedouzou, et al., 2009) et vaut :

$$I(q) \propto \frac{1}{q} \left(\sum_k f_k \pi D_k \sigma_k J_0 \left(\frac{Q D_k}{2} \right) \right)^2 \sum_{i,j} J_0(Q R_{ij})$$

Où k représente une sorte d'atome et un diamètre de tube D_k correspondant, σ_k est la densité surfacique d'atomes sur ce cylindre « k », f_k est le facteur de diffusion X de l'atome k , J_0 est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre zéro et les indices i et j correspondent aux différents tubes d'imogolite du fagot. Les calculs présentés dans ce paragraphe sont réalisés pour des tubes « infiniment » longs, pour lesquels le formalisme est plus simple à présenter. Nous avons aussi effectué des calculs pour des tubes de longueur finie et nos conclusions ne sont pas modifiées.

La comparaison de l'intensité calculée avec l'intensité mesurée permet de déterminer le rayon des tubes et donc le nombre d'atomes sur la circonférence, ainsi que le nombre moyen N_{tubes} de nanotubes d'imogolite par fagot. La Figure 26 permet de comparer l'intensité calculée pour 2 structures de fagots constitués de tubes de 41Å de centre à centre, comprenant 19 ou 20 atomes de Ge sur la circonférence, en comparaison avec le diagramme expérimental du 0.5M (SW).

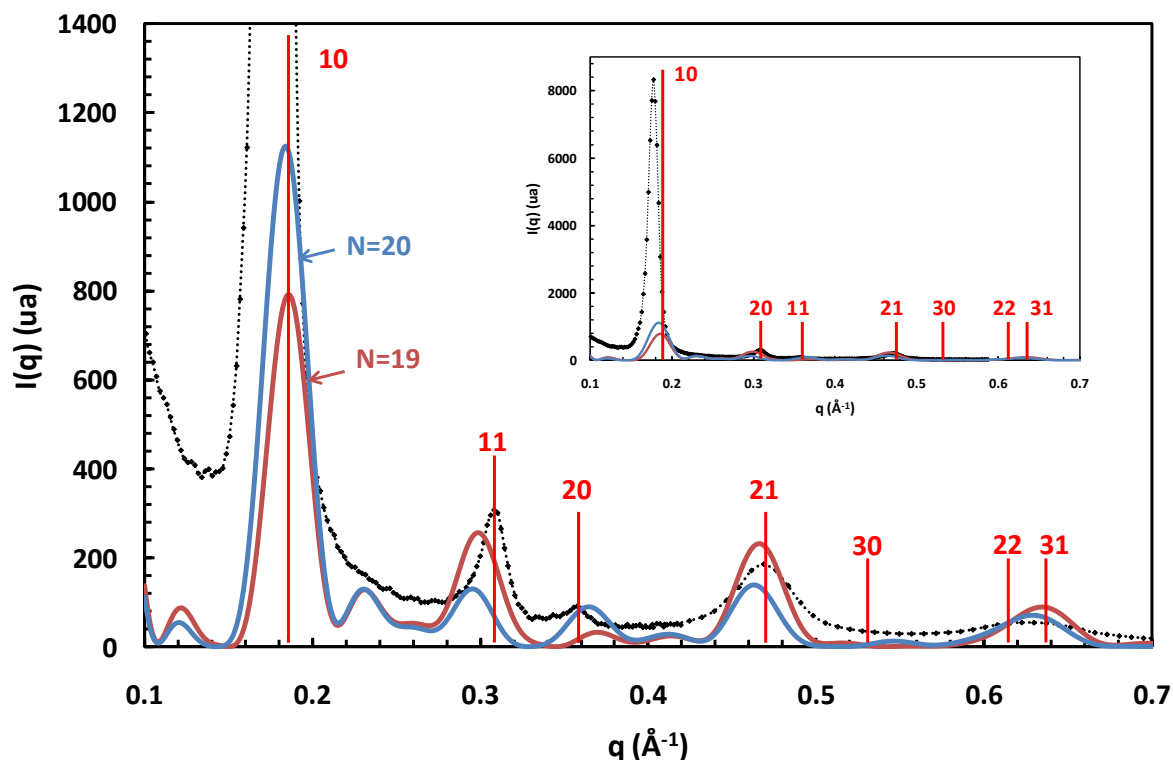


Figure 26 : Diagramme WAXS de l'échantillon 0.5M (SW) comparé à différentes intensités calculées pour 19 tubes par fagot. L'indexation hk des différents pics est également reportée. En insert la figure est représentée à une autre échelle

Les positions calculées et mesurées des pics sont en assez bon accord. On rend bien compte aussi par le calcul de l'extinction accidentelle de la raie 30. Par contre, l'intensité du pic 10 n'est absolument pas bien rendue par le calcul (Figure 26). Ceci pourrait être mis en relation avec une déformation (ovalisation par exemple) des tubes lors de la lyophilisation, quand ils s'assemblent de manière assez compacte en fagots. Cette hypothèse est actuellement à l'étude.

En partant des diamètres déterminés dans le liquide, la valeur du paramètre de maille du fagot (41\AA) permet d'obtenir la distance g entre les tubes : $g \approx 4\text{\AA}$. Cette distance peut être comparée à la distance intertubes dans le cas de fagots de nanotubes de carbone (3.2\AA). Les tubes d'imogolites sont plus espacés que le seraient des nanotubes de carbone, ce qui peut être lié à la répulsion électrostatique entre les tubes d'imogolites liée à leur charge externe, contrairement aux nanotubes de carbone qui ne sont pas chargés.

Considérons maintenant les fagots de nanotubes double-paroi lyophilisés, dont le diagramme de diffraction est encore en cours d'analyse pour ce qui est des valeurs des intensités. De la position des pics sur la Figure 24, on déduit que le paramètre de maille hexagonal est d'environ 46.5\AA , ce qui correspond à une distance inter-tubes g d'environ 4\AA là-aussi. Les interactions entre tubes simple-paroi et double-paroi lyophilisés semblent donc assez similaires.

3.4.3.2 Zone grand q

On s'intéresse maintenant à la partie $q \geq 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ du diagramme, dont la forme et la position des pics de structure permettent de remonter à la structure au niveau atomique. Dans cette zone, seul un positionnement précis et exact des atomes permet de retrouver le facteur de structure de l'intensité diffusée.

L'approximation homogène n'est plus applicable, et si on suppose que les tubes ne sont pas corrélés orientationnellement et translationnellement le long de leur axe, l'intensité se calcule selon la relation :

$$I(q) \propto \left[\langle F \rangle \langle F \rangle^* (q, 0) \sum_{i,j} J_0(qR_{ij}) + N_f (\langle FF^* \rangle (q, 0) - \langle F \rangle \langle F \rangle^* (q, 0)) \right] + 2N_f \sum_{k=1}^{\text{Int}(\frac{qT}{2\pi})} \langle FF^* \rangle (q_{\perp}, q_z = \frac{k2\pi}{T})$$

Avec $\langle F \rangle (q, 0) = \sum_i f_i J_0(qR_{ij})$ et $\langle FF^* \rangle (q_{\text{perp}}, q_z) = \sum_{i,j} f_i f_j J_0(q_{\text{perp}} R_{ij}) \cos(q_z z_{ij})$, N_f étant le nombre de tubes par fagot.

La Figure 27 permet de comparer intensité expérimentale et intensités calculées dans le cas des tubes avec 19 atomes de germanium sur la circonférence. Les résultats sont similaires si on fait varier le nombre d'atomes jusque 23.

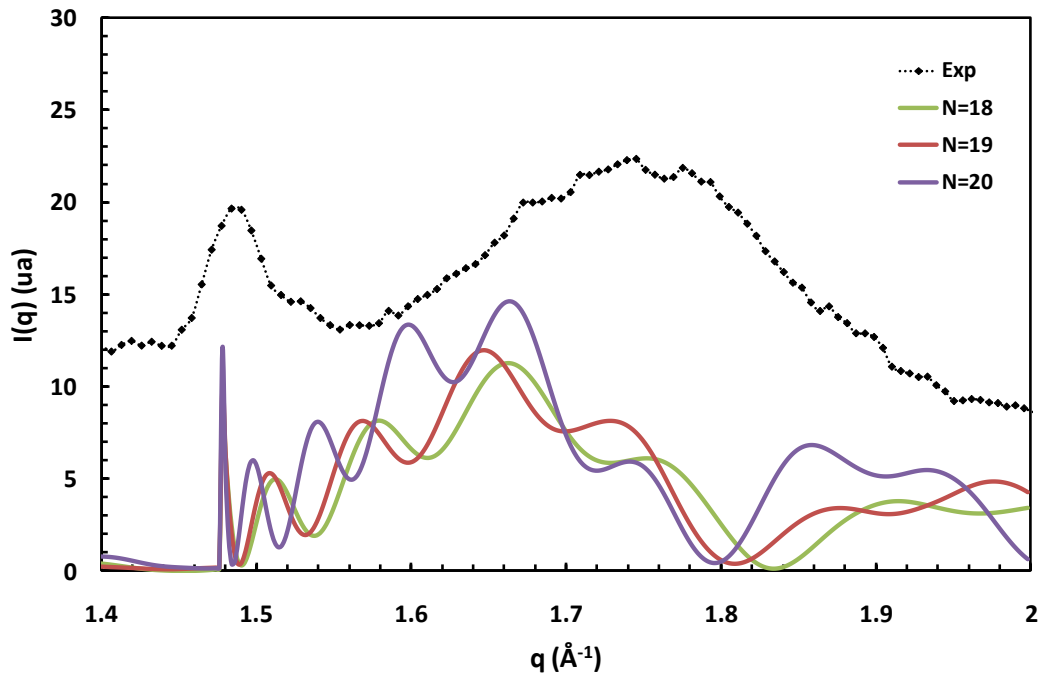


Figure 27 : Diagramme WAXS de l'échantillon 0.5M (SW) comparé à différentes intensités calculées (zone grand q)

Le signal expérimental présente un premier pic fin à 1.5\AA qui correspond à la réflexion 002 le long de l'axe long du tube et dont la position permet de retrouver la longueur de répétition du motif imogolite 8.4\AA , puis pour $1.6\text{\AA} < q < 2\text{\AA}$ apparaît un pic large. Les intensités calculées donnent quant à elles des pics plus fins et rapprochés pour $q > 1.5\text{\AA}$. La largeur de ces pics n'est pas un réel problème, car il est possible que le pic large observé expérimentalement soit en fait l'ensemble des pics plus fins, que la résolution expérimentale ne permettrait pas de les séparer.

Cependant, les calculs ne permettent pas de retrouver la position de ce pic large. Il faut alors remonter à la structure supposée et à son mode de construction. En effet, si cette structure nous a permis de reproduire correctement les courbes de diffusion centrale qui sont essentiellement dépendantes de la position des couches et de leur densité électronique, l'intensité à plus petit angle n'est pas sensible à une position erronée de ces atomes au sein de ces couches. L'erreur observée à grand angle indique ici que la position des atomes au sein de la structure est certainement à modifier. Ceci peut se faire par modélisation moléculaire en calculant et en minimisant l'énergie de ces structures simple et double-paroi. Les premiers calculs ont ainsi montré que l'énergie de la structure n'était pas du tout optimisée, entre autres de par la position des atomes d'hydrogène qui vont se décaler les uns par rapport aux autres afin de diminuer leurs interactions. Ces calculs sont actuellement en cours. La présence éventuelle de lacunes sur les couches internes doit également être introduite à l'avenir au niveau des calculs.

La diffusion de rayons X aux grands angles remet donc en question les structures construites à partir du motif Cradwick et des distances EXAFS. Cependant, les ajustements à apporter sont à l'échelle locale et n'impactent pas les courbes de diffusion à petits angles. Seule la diffusion aux grands angles semble pouvoir donner des informations précises sur la structure locale.

3.5 Mesure directe de la longueur des tubes

La longueur des tubes est mesurée en microscopie AFM. Pour cela, quatre dispersions de nanotubes de type SW/DW connu grâce à une analyse parallèle en diffusion centrale sont déposées sur une lame de mica et observées en AFM selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Les deux échantillons à 0.5M ont été synthétisés à partir de deux rapports d'hydrolyse variable afin d'obtenir une structure simple-paroi ($R=1.5$) ou double-paroi ($R=2.5$), comme cela sera détaillé dans le chapitre 5. Pour chaque tube la longueur est reportée en fonction du diamètre (Figure 28).

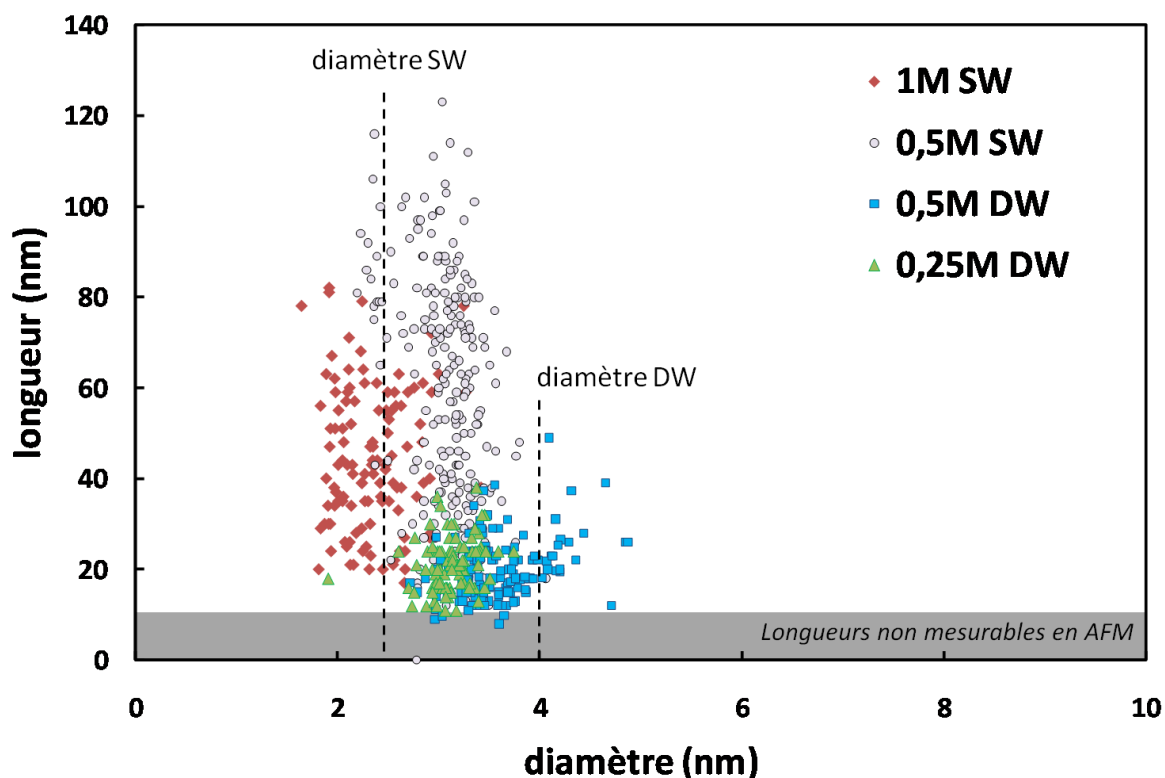


Figure 28 : Longueur des tubes en fonction du diamètre mesuré en AFM sur des imogolites simple-paroi (0.5M et 1M) et double-paroi (0.25M et 0.5M)

Les tubes simple-paroi ont un diamètre compris entre 2 et 3,5 nm alors que les double-paroi ont un diamètre légèrement plus élevé compris entre 3 et 4 nm. Bien que l'on retrouve que les double-paroi ont un diamètre plus élevé que les simple-paroi, les valeurs mesurées ne concordent pas avec celles extraites des données de diffusion centrale, respectivement 2,4 et 4,0 nm. Par ailleurs, les tubes apparaissent en AFM beaucoup plus polydisperses en rayon qu'en SAXS et cryo-MET. Si les tubes avaient effectivement la polydispersité en diamètre mesurée par AFM, les oscillations visibles sur les courbes SAXS seraient beaucoup plus atténuées. Il semblerait donc qu'il ne soit pas possible de mesurer précisément le diamètre des tubes d'imogolites par AFM.

Une déformation de la section des tubes lors du dépôt sur la lame de mica pourrait expliquer cet écart entre la mesure de diamètre par AFM et le diamètre réel. Cependant, la mesure de diamètre par AFM n'est pas parfaitement reproductible et peut varier de 1 nm pour une même dispersion déposée sur deux lames différentes. La déformation de la section du cylindre devrait de son côté donner un écart de mesure reproductible d'un échantillon à l'autre ; cette hypothèse est donc écartée. Une telle variation du diamètre mesuré par AFM lors de la caractérisation d'imogolites a précédemment été reportée et attribuée à l'effet des conditions de séchage des dépôts de nanoparticules avant observation (Tani, et al., 2004). Même si dans notre cas, le protocole de préparation des échantillons est toujours le même, les conditions de dépôt sont susceptibles de varier en température, en hygrométrie, ou encore selon le temps passé à l'étuve. Une série de mesure sur un même échantillon laissé pendant des temps variables à l'étuve permettrait de confirmer ou non cette hypothèse.

Les images AFM permettent cependant de mesurer précisément la longueur des tubes pour des longueurs supérieures à 10nm (voir chapitre 2). On en déduit la distribution de longueur pour les deux types de structures (Figure 29).

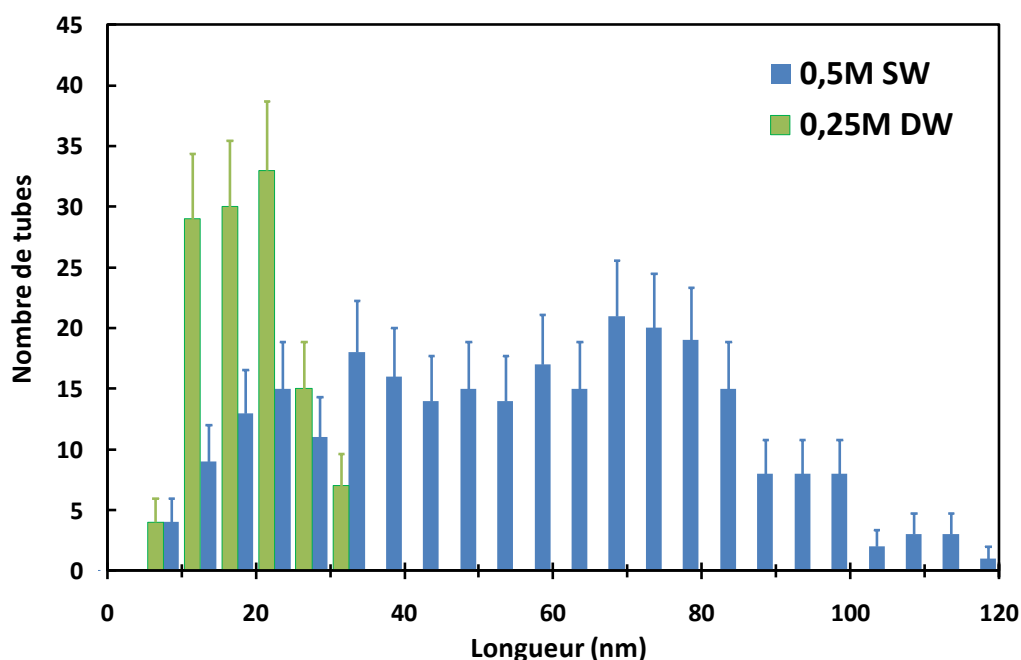


Figure 29 : Distribution de longueur des tubes simple-paroi (0.5M) et double-paroi (0.25M) mesurées à partir des clichés AFM

On retrouve l'observation faite en cryo-MET comme quoi les tubes à simple paroi sont en moyenne beaucoup plus longs que les double-paroi. Ils peuvent en effet mesurer jusqu'à 120 nm alors que les simple-paroi ne dépassent pas 30 à 40 nm. Les simple-paroi sont également beaucoup plus polydisperses en longueur.

La longueur moyenne mesurée en AFM pour les double-paroi est de 21nm, ce qui rejoint les 20nm mesurés à partir des courbes de diffusion. Cela signifie qu'à cette concentration, les tubes sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir entre eux, ce qui implique que le facteur de structure est bien négligeable dans le calcul de l'intensité diffusée et que la longueur mesurée par SAXS est correcte. A 0.5M (SW) en revanche, les tubes sont en moyenne beaucoup plus longs, et le volume moyen disponible par tube est également plus faible (car la concentration est plus élevée). Les tubes sont alors assez proches pour interagir entre eux, ces interactions ne sont plus négligeables dans le calcul de l'intensité, et en négligeant le $S(q)$, la longueur mesurée en SAXS à petit q est largement sous-estimée. Une estimation de la distance moyenne entre les tubes en fonction de leur longueur et de leur concentration est donnée dans le chapitre 4 au paragraphe 4.3.2. Dans ce cas-ci, il faudrait tenir compte de ces interactions pour reproduire les diagrammes de diffusion. C'est pourquoi par la suite la longueur des tubes sera toujours mesurée par AFM.

3.6 Comportement en température des tubes simple et double-paroi

Le comportement en température des tubes de Ge-imogolite a été étudié par analyse thermique à vitesse contrôlée (Figure 30). Il s'agit d'une analyse thermique où la montée en température n'est pas constante avec le temps, mais asservie à la vitesse de réaction de l'échantillon, par l'intermédiaire de la mesure de la pression au dessus de l'échantillon. La consigne de pression est fixée en début d'analyse (de l'ordre de quelques Pa). Les gaz sont évacués au travers d'une micro fuite calibrée permettant une quantification des gaz libérés. L'analyse en sortie des différents gaz libérés est effectuée au moyen d'un spectromètre de masse, donnant accès à la nature (en masse molaire) et les quantités relatives des différents gaz évacués en fonction de la température.

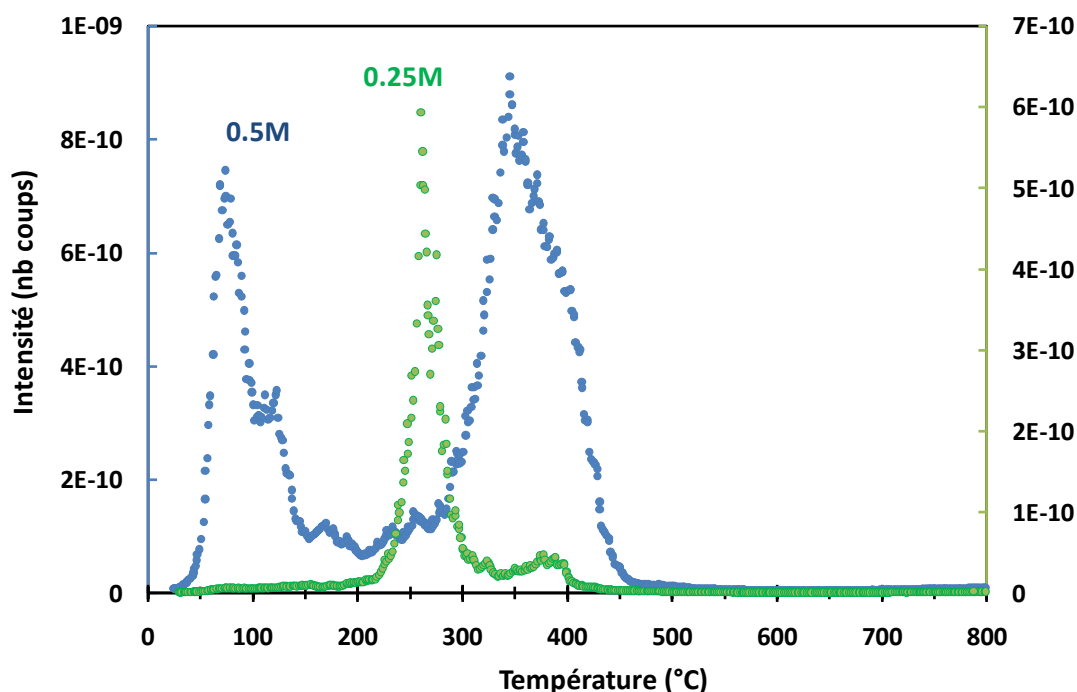


Figure 30 : Quantité de gaz de masse molaire 18g/mol (H_2O) libérée en fonction de la température pour les deux échantillons 0.25M et 0.5M préalablement lyophilisés. L'aire des pics n'étant pas quantitative, les deux intensités sont représentées sur deux axes différents dans un souci de lisibilité

Le comportement en température apparaît comme fortement dépendant de la structure. Si les pics d'intensité à haute température peuvent être attribués à la déhydroxylation de la structure, le pic visible sur le 0,5M simple-paroi à 100°C est absent dans le cas des tubes double-paroi. Or c'est autour de cette température que l'on s'attend à voir partir l'eau adsorbée sur les parois des tubes (Wada, et al., 1982).

Afin de préciser cette absence de signal de l'eau adsorbée, la température initiale de mesure a été abaissée à la température de l'azote liquide (Figure 31).

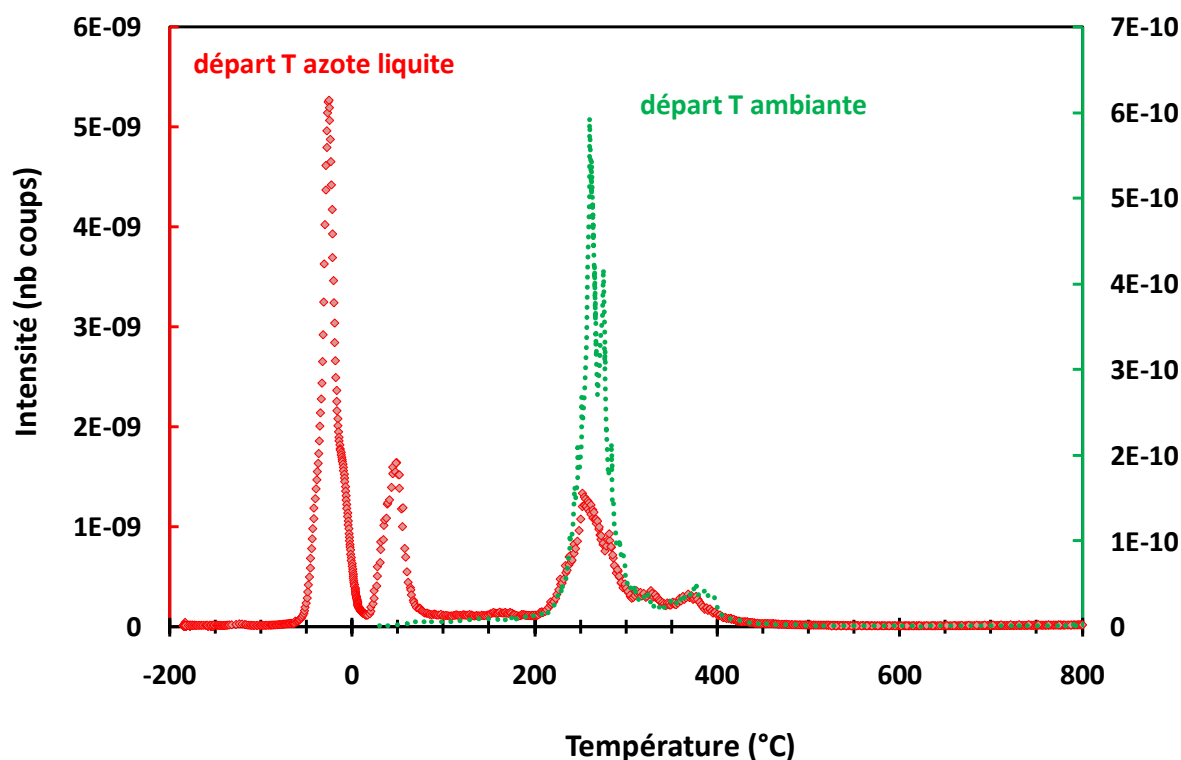


Figure 31 : Quantité d'eau libérée par l'échantillon 0.25M en fonction de la température et à deux températures de départ différentes (-158°C et 20°C). L'aire des pics n'étant pas quantitative, les deux intensités sont représentées sur deux axes différents dans un souci de lisibilité

On observe alors un pic de départ d'eau à une température de l'ordre de 50°C et un autre pic vers 0°C, correspondant à l'eau entre les tubes. Le pic à 250-300°C de la déhydroxylation de la structure est quant à lui toujours présent avec le même épaulement vers 350°C.

Le pic vers 50°C pourrait être attribué à l'eau adsorbée sur les parois des tubes, et le décalage de ce pic de 100°C (cas SW) à 50°C (DW) pourrait être lié au fait que l'eau est beaucoup moins liée aux parois dans le cas DW que dans le cas SW. Cependant, le diamètre des tubes étant beaucoup plus faible dans le cas DW que dans le cas SW, on s'attend à ce que l'eau soit plus confinée au sein des tubes DW, et par conséquent qu'elle soit plus difficile à désorber, ce qui est incohérent avec l'expérience. Ceci peut être l'indication d'une hydrophobie partielle des parois dans le cas des DW.

3.7 Caractérisation de la phase minoritaire : précurseurs ou allophanes ?

Toutes les synthèses d'imogolites effectuées ont mené pour l'état final à une phase majoritaire de tubes de structure simple ou double paroi en coexistence avec deux phases minoritaires : la première est constituée de tubes de l'autre structure et représente quelques pourcents de l'ensemble des tubes, alors que la seconde est moins bien définie. C'est l'identification de cette seconde sous-phase

qui est détaillée ici, en particulier pour distinguer si ces particules sont des précurseurs n'ayant pas réagi et restant en solution en fin de synthèse ou une structure différente formée à partir des réactifs de synthèse.

L'étude AFM de ces particules met en évidence une forme plus ou moins sphérique d'environ 5 nm de diamètre (Figure 32).

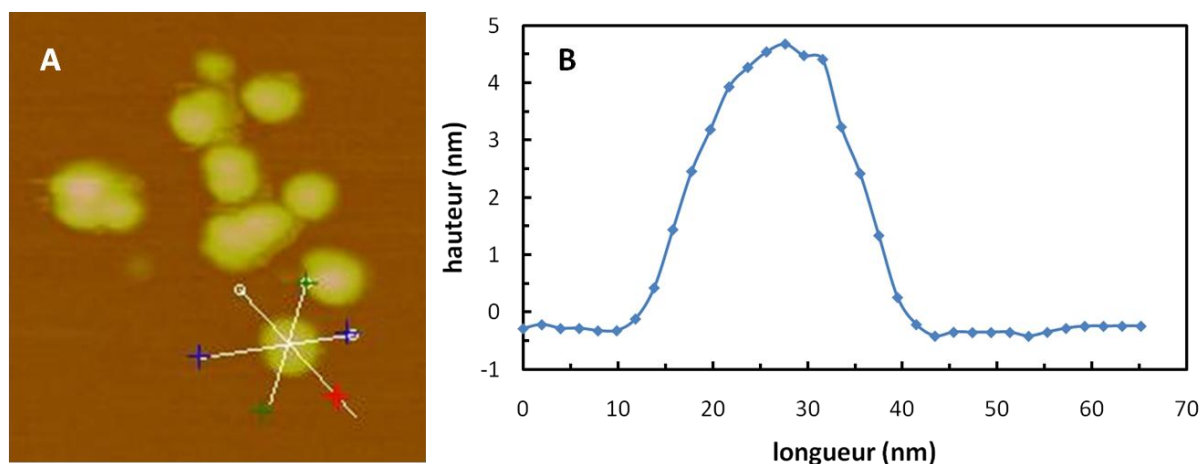


Figure 32 : Mesure AFM des particules de la phase secondaire. Sur la courbe (B) figure la moyenne des 3 profils en hauteur obtenus selon les 3 sections définies sur le cliché AFM (A).

Contrairement aux tubes pour lesquels il est possible de définir une longueur, le profil de hauteur de ces particules est le même dans toutes les directions, ce qui laisse à penser qu'elles sont globulaires. Une solution de précurseurs de synthèse a également été observée en AFM pour comparaison (Figure 33).

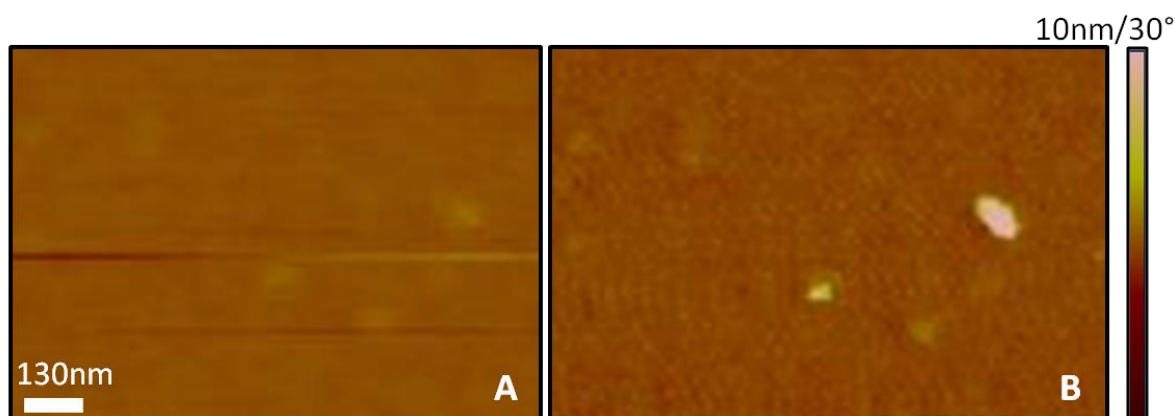


Figure 33 : Clichés AFM en hauteur (A) et en phase (B) d'une solution de précurseurs d'imogolites simple-paroi à 0.5M

Aucune particule n'est clairement visible sur l'image en hauteur. En revanche, l'image en phase permet de distinguer des particules de 2 nm de diamètre environ. Cette phase secondaire a donc une taille caractéristique supérieure à celle des précurseurs et plus proche de celle des autres phases type allophanes, dont les particules sont décrites comme globulaires et d'une dimension proche de 5

nm (voir chapitre 1). Ce diamètre de 5nm est également en accord avec les dimensions mesurées par Bac pour ses nanosphères d'allophanes Al-Ge (Bac, et al., 2009).

La même comparaison est effectuée en cryo-TEM (Figure 34).

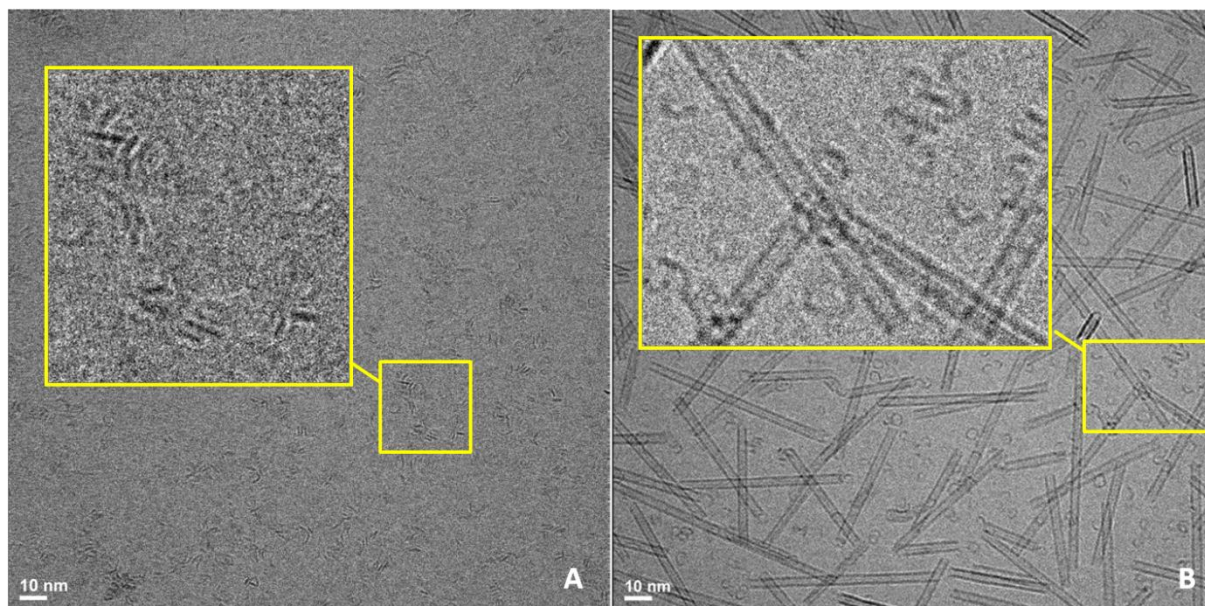


Figure 34 : Images cryo-TEM de précurseurs de synthèse (A) et d'une solution d'imogolites simple paroi (B). L'image de droite est fortement sous-focalisée afin de mieux distinguer les petites particules constituant la phase secondaire.

De même qu'en AFM, les particules constituant la phase secondaire apparaissent comme de dimensions supérieures à celles des précurseurs de synthèse. Par ailleurs, ces particules présentent une courbure comparable à celle des tubes alors que les précurseurs sont moins courbés et moins facettés.

Enfin, des observations de solutions de tubes vieilles montrent que ces particules sont toujours présentes même au bout d'un an et n'ont pas évolué en tube. Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur de notre conclusion : ces particules ne seraient pas des précurseurs de synthèse mais bien une structure formée en même temps que les tubes et qui se rapprocherait des phases type allophane.

Cette phase minoritaire a également été analysée en diffusion centrale (Figure 35).

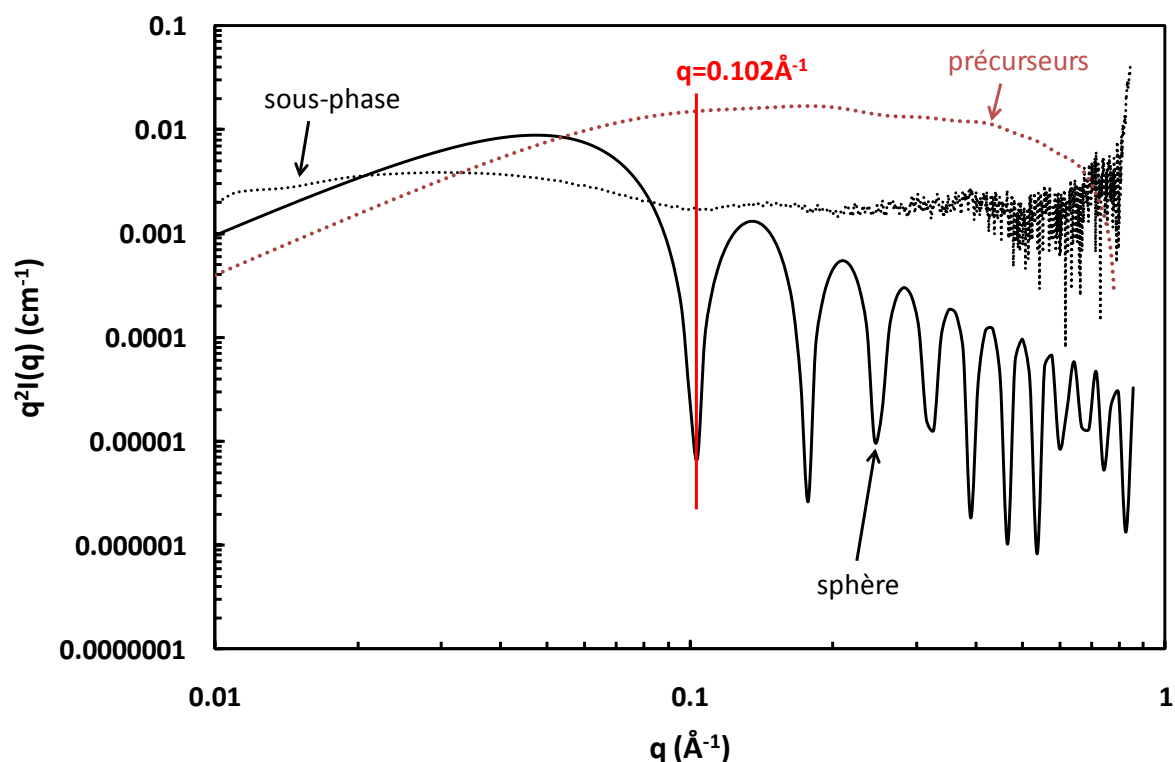


Figure 35 : Diagramme SAXS de la phase d'allophanes (points) et facteur de forme d'une sphère de 4.4nm de diamètre (trait) représentés en $q^2 I(q)$

La courbe expérimentale présente de faibles oscillations dont le premier minimum est situé à $q = 0.102 \text{ \AA}^{-1}$. Il est difficile de distinguer les minima suivants. La diffusion permet également de faire la distinction entre cette phase minoritaire et les précurseurs de synthèse, dont la dépendance en q de l'intensité n'est pas la même. Le facteur de forme d'une sphère de diamètre de 4.4nm présente un premier minimum à $q = 0.102 \text{ \AA}^{-1}$. Une structure sphérique de diamètre moyen 4.4nm mais avec une forte polydispersité en taille de manière à atténuer fortement les oscillations pourrait donc être en accord avec le diagramme SAXS mesuré expérimentalement.

La synthèse de Ge-imogolites amène donc à la formation d'une phase tubulaire majoritaire coexistant avec une phase minoritaire d'allophanes. Les images cryo-TEM permettent de donner leurs quantités relatives. Dans le cas 0.5M présenté dans cette section, la phase allophane représente 33% en nombre de l'ensemble des particules (tubes + allophanes), et dans le cas 0.25M cette quantité monte à 50% en nombre. Cependant, si cette phase ne semble pas négligeable en nombre, la masse d'une particule tubulaire est nettement supérieure à celle d'une particule d'allophane, ce qui implique qu'en masse cette phase est très minoritaire. Cette phase sera par conséquent négligée dans le calcul des intensités diffusées.

L'existence de cette sous-phase peut cependant expliquer en partie l'écart observé entre les intensités calculées et les intensités mesurées, en particulier au niveau de la position des minima. En effet, le calcul suppose 100% de tubes alors qu'en réalité il faudrait également tenir compte des allophanes, présents en proportion variable au sein de la solution. Le facteur de forme de ces

allophanes différant fortement de celui des tubes, cela amène à une modification du $P(q)$ de la solution qui s'exprimerait entre autres par des décalages des valeurs des minima, décalages d'autant plus importants que la proportion en allophanes est importante en solution. Ne connaissant pas précisément la structure et l'état d'aggrégation de ces allophanes, il est cependant complexe de calculer leur contribution précisément.

3.8 Conclusions

L'étude systématique des tubes synthétisés par SAXS, AFM et cryo-MET a permis de mieux comprendre leur structure. Grâce à l'apport de la cryo-microscopie, une structure double-paroi a été mise en évidence pour la première fois dans le cas des imogolites, et ses caractéristiques ont été étudiées en détail en couplant les résultats de SAXS et de cryo-MET. Deux structures modèles ont été construites pour les Ge-imogolites, une simple-paroi et une double-paroi à partir de l'assemblage de deux tubes simple-paroi, permettant de rendre compte des courbes SAXS et des images de microscopie.

Cependant, des analyses en EXAFS et en WAXS ont montré que si ces structures sont cohérentes à l'échelle du tube, elles ne sont pas optimisées à l'échelle locale, en particulier au niveau de la position exacte des atomes au sein des couches. Ceci se répercute particulièrement sur les diagrammes WAXS qui ne sont pas encore totalement ajustés. L'énergie des structures établies à partir du motif proposé par Cradwick et des données EXAFS est actuellement en cours de calcul afin d'effectuer l'optimisation de ces structures. Cela devrait permettre par la suite de finaliser l'interprétation des données EXAFS et WAXS et de définir précisément la structure des Ge-imogolites, atome par atome.

La question de la formation de ces tubes se pose maintenant. En effet, la mise en évidence de deux types de structures (simple-paroi et double-paroi) pour les nanotubes d'imogolites ajoute une composante supplémentaire à la problématique de la nucléation et de la cinétique de croissance des imogolites, question que nous allons maintenant développer. Ceci sera effectué en particulier grâce à deux techniques présentées dans ce chapitre, en l'occurrence la diffusion des rayons X et la microscopie AFM, et constituera l'objet du chapitre suivant.

3.9 Bibliographie

Bac B. H. [et al.] Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors [Revue] // Chemical Communications. - [s.l.] : Royal Soc Chemistry, 2009. - pp. 5740-5742.

Cambedouzou J. et Launois P. Rayons X et Matière [Livre]. - [s.l.] : Hermès, 2009.

Cradwick P. D. [et al.] Imogolite, A Hydrated Aluminum Silicate Of Tubular Structure [Revue] // Nature-Physical Science. - [s.l.] : Stockton Press Ltd, 1972. - Vol. 240. - pp. 187--\&.

Henmi T. et Yoshinaga N. Alteration Of Imogolite By Dry Grinding [Revue] // Clay Minerals. - [s.l.] : Mineralogical Society, 1981. - Vol. 16. - pp. 139-149.

Konduri S., Mukherjee S. et Nair S. Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes [Revue] // Physical Review B. - [s.l.] : American Physical Soc, 2006. - Vol. 74. - p. 033401.

Levard C. [et al.] Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube [Revue] // Journal Of The American Chemical Society. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2008. - Vol. 130. - pp. 5862--+.

Levard C. Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques [Rapport] / Université Paul Cezanne. - 2008.

Maillet P. [et al.] Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation [Revue] // Journal Of The American Chemical Society. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2010. - Vol. 132. - pp. 1208--+.

Tani M., Liu C. et Huang P. M. Atomic force microscopy of synthetic imogolite [Revue] // Geoderma. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 2004. - Vol. 118. - pp. 209-220.

Wada S. et Wada K. Effects Of Substitution Of Germanium For Silicon In Imogolite [Revue] // Clays And Clay Minerals. - [s.l.] : Clay Minerals Society, 1982. - Vol. 30. - pp. 123-128.

Chapitre 4

Croissance des imogolites

Table des matières

4.1	Introduction.....	114
4.2	Caractérisation des proto-imogolites.....	114
4.2.1	Hypothèse initiale.....	114
4.2.2	Ajustement des données de diffusion.....	117
4.2.3	Observation des précurseurs	120
4.3	Suivi <i>in situ</i> de la croissance des nanotubes d'imogolite	122
4.3.1	Suivi par diffusion dynamique de la lumière.....	122
4.3.2	Suivi par diffusion des rayons X aux petits angles.....	124
4.3.3	Analyse quantitative des courbes de diffusion	127
4.3.3.1	Rayon de Guinier et longueur des tubes.....	127
4.3.3.2	Invariant, intensité et concentration.....	128
4.3.4	Ajustement de l'intensité diffusée en fonction du temps.....	131
4.3.5	Complément sur la longueur : cryo-MET et AFM.....	134
4.4	Modélisation de la cinétique de croissance des imogolites.....	135
4.4.1	Principes du modèle	135
4.4.2	Résolution des équations et prise en compte de l'anisotropie.....	136
4.4.3	Prédiction de la longueur des tubes.....	137
4.4.3.1	Influence des paramètres α et δ	137
4.4.3.2	Evolution de la distribution de longueur en fonction du temps	140
4.4.3.3	Etude du cas dissolution.....	141
4.4.4	Prédiction de l'intensité diffusée en fonction du temps.....	142
4.5	Cinétique à long terme et vieillissement.....	143
4.5.1	Objectifs et principe de l'étude	143
4.5.2	Suivi du vieillissement par SAXS et AFM	144
4.5.2.1	Variation de la longueur	144
4.5.2.2	Variation du diamètre et de la concentration.....	146
4.6	Conclusions.....	148
4.7	Bibliographie.....	150

4.1 Introduction

De même que la structure des Ge-imogolites a initialement été construite à partir de la structure des Si-imogolites, les études sur le mécanisme de formation et de croissance des tubes de Ge-imogolite ont toujours été mises en parallèle d'études sur les Si-imogolite (Mukherjee, et al., 2005). La mise en évidence de deux structures différentes pour les tubes de Ge-imogolites remet cependant en question cette approche, car le mécanisme de croissance des tubes de Ge-imogolite doit pouvoir rendre compte de la formation des deux structures simple et double-paroi. En effet, plusieurs arguments montrent que la formation des tubes double-paroi a lieu dès le début de la croissance et ne résulte pas de l'emboîtement en fin de croissance de deux tubes simple-paroi. Ainsi, la compréhension du mécanisme de croissance ne peut maintenant se faire qu'avec ces deux structures à l'esprit.

Que ce soit pour les Si-imogolites ou les Ge-imogolites, le mécanisme de croissance est controversé et dépend fortement de la structure des précurseurs de synthèse, jamais observés à ce jour, et à propos desquels deux hypothèses de structure s'affrontent. Les précurseurs de synthèse, encore appelés proto-imogolites, sont habituellement décrits soit comme des nanoparticules amorphes de dimension caractéristique 5-6nm (Mukherjee, et al., 2007), soit comme des plans de gibbsite sur lesquels sont déjà adsorbés quelques groupements silicates, leur conférant une structure proche de celle des tubes finaux (Wilson, et al., 2001). Les techniques de caractérisation et modélisation employées jusqu'à aujourd'hui n'ont pas permis de trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces deux possibilités (voir chapitre 1). Avant d'étudier le mécanisme de croissance des tubes, il est donc nécessaire de lever cette incertitude et de définir précisément la structure des proto-imogolites. La détermination de la structure des proto-imogolites constituera le premier objectif de ce chapitre.

Une fois le doute levé sur la structure des précurseurs de synthèse, nous explorerons une hypothèse de mécanisme de croissance pour les nanotubes de Ge-imogolite à partir des proto-imogolites grâce à la mise en parallèle de résultats expérimentaux (SAXS, AFM) et d'un modèle de croissance permettant la prédiction de différentes caractéristiques des tubes finaux (longueur et distribution de longueur, concentration). Ceci devrait permettre d'apporter des arguments nouveaux en faveur de l'un ou l'autre des deux mécanismes décrits dans la littérature, voire de déterminer si l'utilisation de nouvelles techniques (SAXS *in situ* par exemple) ne permet pas d'écarter un des deux mécanismes proposés et d'apporter de nouveaux éléments sur le mode de croissance des nanotubes de Ge-imogolite.

4.2 Caractérisation des proto-imogolites

4.2.1 Hypothèse initiale

Les caractérisations EXAFS et ICPMS ont été effectuées sur des précurseurs de synthèse préparés dans les conditions normales de synthèse à une concentration 0.5M mais sans avoir été portés à 90°C par la suite. Les résultats de ces deux caractérisations sont reportés en annexe dans l'article

correspondant (Levard, et al., 2010). Nous nous intéresserons ici plus spécifiquement à l'analyse effectuée en SAXS.

Les mesures d'EXAFS indiquent dans le précurseur un nombre moyen de 4.5 Al voisins par atome de Ge (contre 5.7 dans le tube) pour une distance interatomique inchangée par rapport au tube. Considérant la structure locale octaédrique de l'Al et tétraédrique du Ge, il est alors possible d'en déduire le rapport entre les atomes situés en bordure et ceux situés à l'intérieur de la structure. En effet, dans une structure parfaite sans lacune, les atomes de centre ont exactement 6 voisins tandis que les atomes de bord en ont 2, 3 ou 4, ce qui fait en moyenne exactement 3 (Figure 1).

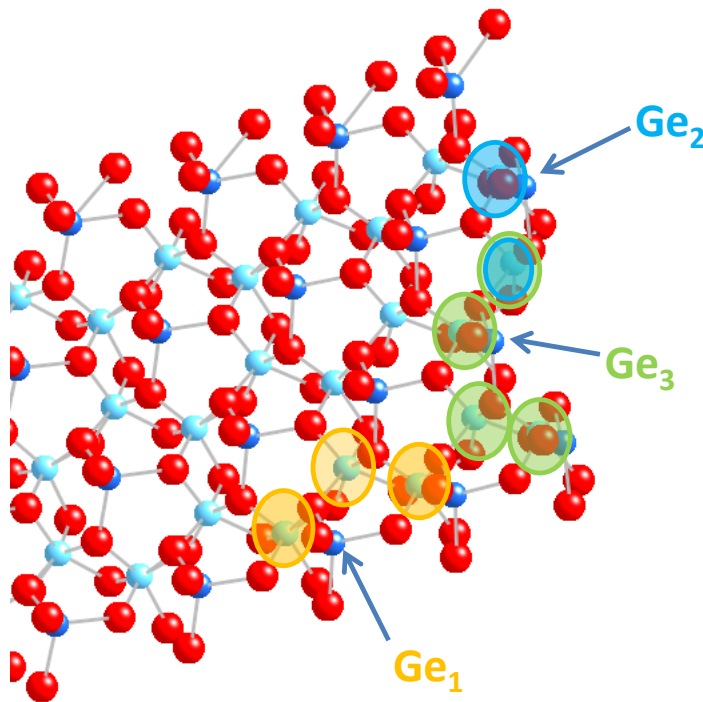


Figure 1 : Nombre de voisins Al des atomes de Ge suivant leur localisation : les atomes de centre ont 6 voisins Al, tandis que sur les bords l'atome Ge_1 en a 3, Ge_2 en a 2 et Ge_3 en a 4.

On en déduit le nombre moyen de voisins :

$$N_{Al} = \frac{6N_{Ge}^{centre} + 3N_{Ge}^{bord}}{N_{Ge}^{centre} + N_{Ge}^{bord}} = 4.5 \quad (1)$$

Avec N_{Ge} le nombre d'atomes en centre ou en bord de tube. Cela amène à $N_{Ge}^{centre}/N_{Ge}^{bord}=0.5$, soit autant d'atomes de Ge sur les bords qu'à l'intérieur. Dans l'hypothèse où les précurseurs présenteraient déjà une structure tubulaire fermée, cela implique que le motif gibbsite ne soit pas répété plus de 4 fois, soit des tubes très courts de $4 \times 4.5 = 18 \text{ \AA}$ de long. L'intensité diffusée par de tels tubes est représentée Figure 2.

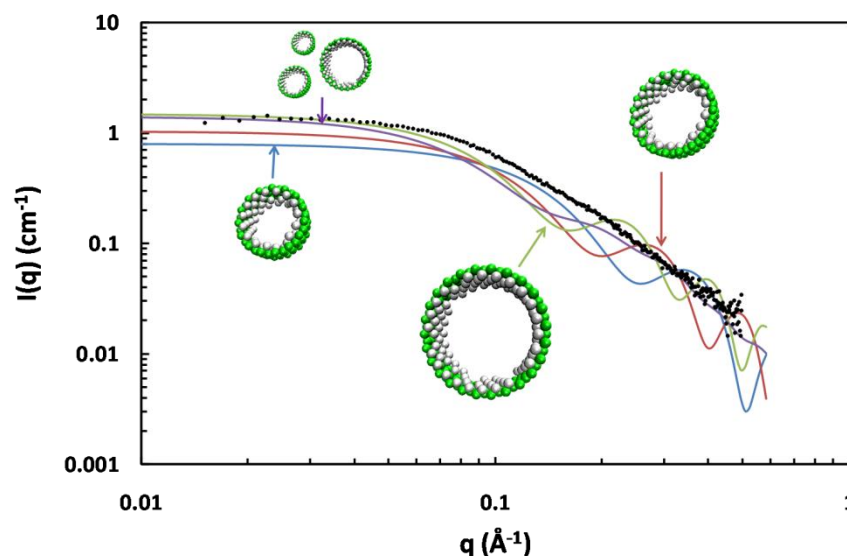


Figure 2 : Intensité SAXS calculée pour des tubes très courts de diamètre variable (15, 20 et 25 atomes de Ge sur la circonférence) et pour un mélange de ces tubes.

On remarque la présence d'oscillations très marquées, même dans le cas d'un mélange de différentes structures, qui ne sont pas du tout retrouvée expérimentalement. L'hypothèse de tubes très courts est donc exclue par la diffusion, et les proto-imogolites ne peuvent pas avoir une structure fermée.

Par ailleurs, les précédentes études en IR et en RMN ont révélé que les proto-imogolites présentaient des spectres très proches de ceux des tubes finaux, à ceci près que les signaux caractéristiques de la morphologie tubulaire de la structure étaient absents (voir chapitre 1). Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse que la proto-imogolite consisterait en un fragment de tube d'imogolite. C'est par conséquent cette hypothèse que nous avons explorée pour interpréter les courbes de diffusion des échantillons caractérisés au préalable en EXAFS et ICPMS.

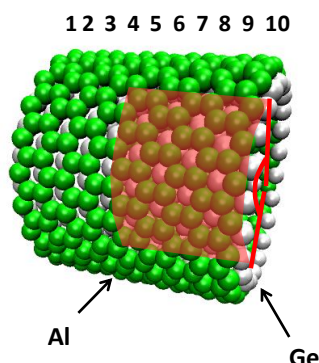


Tableau 1: Exemples de fragments présentant une structure compatible avec les données ICPMS et EXAFS

Nb Al	160	168	168	160	160	163
Structure						
Al/Ge	2.10	2.13	2.13	2.13	2.12	2.12
N_{Al}	4.9	4.9	4.7	4.6	4.4	4.7
L (nm)	4.6	5.0	5.4	5.7	6.3	5.4

Figure 3 : Exemple d'un ensemble de fragments de tubes ayant la bonne structure locale de type imogolite. Dans le tableau sont donnés pour chaque fragment le nombre total d'atomes d'Al Nb Al, le rapport Al/Ge, le nombre de voisins N_{Al} et une mesure de la plus grande dimension L

La structure supposée pour les précurseurs consiste en un feuillet de gibbsite de courbure variable selon le nombre de groupements germanates adsorbés. Les paramètres ajustables sont les dimensions (longueur et largeur), la courbure ainsi que le nombre d'atomes d'Al et Ge (Figure 3). L'environnement local (distances interatomiques et nombre moyen de voisins N_{Al}) des atomes de Ge a été déterminé grâce à l'EXAFS et les compositions relatives en Al/Ge au sein des précurseurs ont été mesurées par ICPMS. Il est alors possible de proposer un certain nombre de morphologies pour les proto-imogolites compatibles avec cet environnement local et cette composition, dont certains exemples sont reportés dans le tableau 1 avec leurs caractéristiques associées. Pour chacune de ces structures sont déterminés un rayon de courbure R , une largeur et une longueur, grandeurs dont l'affinement est fait grâce à l'ajustement des courbes SAXS.

4.2.2 Ajustement des données de diffusion

L'intensité diffusée est calculée pour chacune des structures proposées selon la méthode utilisée pour les tubes décrite chapitre 3. L'analyse en $I(q)$ permet ensuite d'affiner les courbures et dimensions des précurseurs.

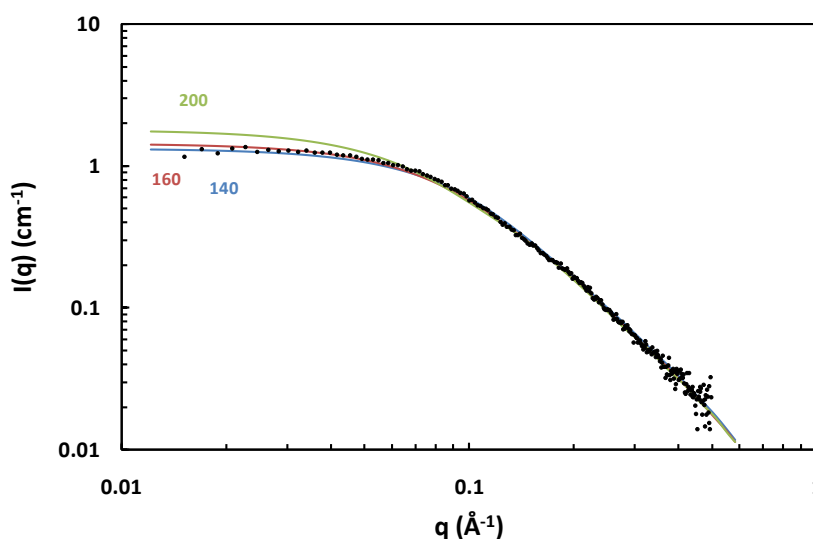


Figure 4 : Intensité calculée pour différents fragments de tubes ayant une structure locale imogolite mais un nombre d'atomes d'Al variable de 140, 160 et 200.

Un premier calcul permet d'ajuster la masse moléculaire de ces fragments. On considère tout d'abord que tous les atomes d'Al initialement présents dans la solution ont réagi lors de la première phase de synthèse pour donner des proto-imogolites. On suppose également que la structure des fragments est localement celle de l'imogolite. Dans ce cas, la fraction volumique diffusante est connue ($\varphi = d = 3.64 \text{ g/cm}^3$) et l'intensité quand q tend vers zéro est directement proportionnelle à la masse moyenne des protoimogolites. Le calcul du facteur de forme de cet objet étant effectué en utilisant la formule de Debye (voir chapitre 2), la masse est exprimée ici en nombre d'atomes. La

Figure 4 met en évidence l'effet de leur nombre total d'atomes sur l'intensité diffusée : cet effet apparaît comme faible et essentiellement détectable à petit q . Le meilleur ajustement est obtenu pour un nombre de 160 atomes d'Al. On remarque cependant que la précision est relativement faible, un nombre d'atomes d'Al de 140 donnant par exemple un ajustement tout aussi correct. Il faut également noter que le nombre d'atomes dépend à ce stade du taux de réaction initial supposé égal à 100%. L'étude de la fonctionnalité en q du facteur de forme est nécessaire pour conforter cette hypothèse.

Viennent ensuite l'ajustement des dimensions (longueur et largeur) et de la courbure. La courbure ayant une influence essentiellement sur la forme et la position des oscillations, son effet est mieux visible sur une représentation en $lq^2=f(q)$, sur laquelle la partie oscillante apparaît plus clairement (Figure 5).

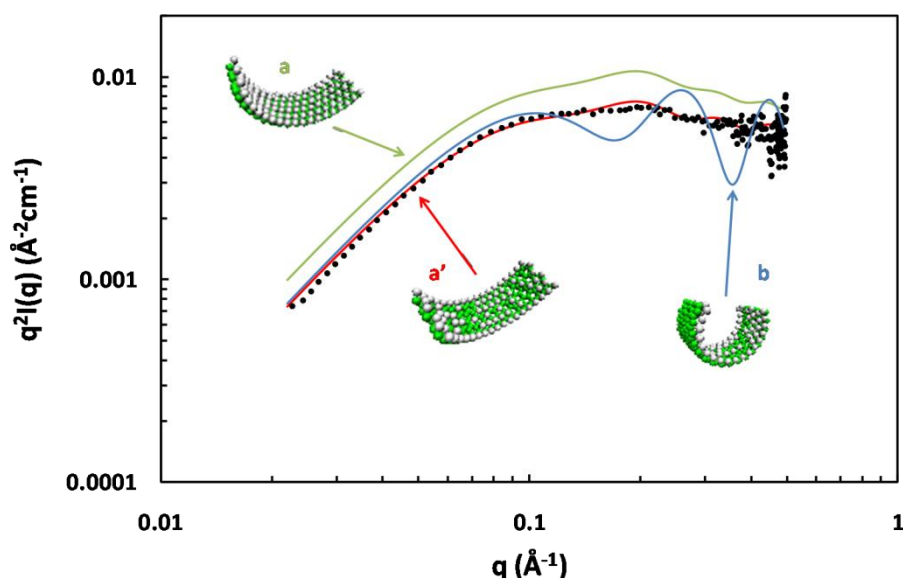


Figure 5 : Ajustement des courbes SAXS des précurseurs avec une représentation en lq^2 . Les structures correspondant à chaque courbe calculée sont également reportées

Entre les fragments a) et b), seule la courbure varie. L'effet de cette courbure se trouve sur la forme des oscillations : les oscillations pour b) sont nettement plus creusées que pour a), et elles ne se produisent pas pour les mêmes valeurs de q . Dans notre cas, l'ajustement est meilleur pour a) que pour b), ce qui montre que les proto-imogolites ont une courbure proche de celle de a). On constate que cette courbure est environ deux fois plus faible que celle des tubes finaux, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'au sein de la proto-imogolite, la structure n'est pas complète, et tous les groupements germanates ne sont pas encore adsorbés sur le feuillet de gibbsite. Ces germanates étant responsables de la courbure du feuillet, une concentration plus faible implique une courbure plus faible.

Par ailleurs, de par le fait de travailler en intensité absolue, la diffusion permet d'ajuster la composition atomique de ces précurseurs et leur concentration. En effet si l'on compare la courbe a) avec la courbe expérimentale, on remarque que la forme est correcte mais que la valeur de

l'intensité est trop haute. Ce calcul a été fait en supposant 100% de réaction initiale. Une solution consisterait donc à abaisser cette valeur de rendement jusqu'à une valeur de $\eta=70\%$. Or, cela impliquerait un taux d'aluminium monomérique, c'est-à-dire les Al n'ayant pas réagi, de $100-\eta=30\%$, ce qui serait parfaitement cohérent avec les valeurs observées en RMN mais pas avec les mesures de rapport Al/Ge par ICP-AES: pour cette structure-ci, Al/Ge=2.00 alors que expérimentalement on mesure Al/Ge=2.14 (Levard, et al., 2010). Une autre alternative est de proposer une variation de la composition du précurseur protoimogolite, pour lequel on considère des lacunes au sein de la structure afin que l'intensité calculée s'ajuste correctement avec l'intensité mesurée (structure a'). Le taux de lacune nécessaire est de 20% c'est-à-dire un atome de Ge absent sur cinq. Considérer 20% de lacunes permet également de calculer un rapport Al/Ge=2.13, ce qui est cohérent avec la valeur mesurée Al/Ge=2.14.

L'ajustement de la diffusion des proto-imogolite a permis de préciser les dimensions des fragments (longueur et largeur) et leur courbure, qui apparaît comme différente de la courbure des tubes. L'analyse SAXS a aussi mis en évidence la présence de lacunes au sein de la structure. Ces résultats sont cohérents avec les précédentes caractérisations des précurseurs : dans cette hypothèse où les proto-imogolites consistent en un fragment du tube final, les groupements fonctionnels sont les mêmes dans les deux cas et leur environnement local n'est globalement pas modifié. Les seules différences apparaissent sur les atomes de bord, dont le nombre de voisin peut varier, mais sans influence sur les spectres :

- en IR, les groupements fonctionnels qui s'expriment sont les mêmes. La variation de courbure peut légèrement modifier les modes de vibration des liaisons, mais étant donné la similitude entre spectres IR des proto-imogolites et des imogolites, cet effet semble négligeable. Les bandes caractéristiques de l'aspect tubulaire de la structure sont quant à elles bien absentes.
- en RMN s'exprime l'environnement local des atomes de Ge et Al, mais cet environnement local est moyenné sur l'ensemble des atomes. Les lacunes considérées sont des lacunes en atomes de Ge, et par conséquent les atomes d'Al toujours présents restent dans un environnement octaédrique. Le spectre RMN n'est ainsi pas modifié.

Si l'on envisage l'hypothèse de Mukherjee évoquée pour les précurseurs, c'est-à-dire avec une structure plutôt amorphe, on ne peut pas trouver tant de similitudes entre les spectres des tubes et des précurseurs.

La présence d'oscillations sur le $P(q)$ de précurseurs amorphes serait toutefois possible dans le cas de particules plus ou moins globulaires. Le facteur de forme de sphères homogènes s'annule pour $\tan(qR)=qR$, soit $qR=(4.49 ; 7.73 ; \text{etc})$, ce qui amène avec dans notre cas où le minimum de la première oscillation apparaît pour $q=0,15\text{\AA}^{-1}$ à $R=29.9\text{\AA}$. Cependant, le rapport entre les deux premiers minima vaut $1,72=\sqrt{2}$ dans le cas de sphères homogènes alors que sur les courbes des précurseurs ce rapport vaut de l'ordre de 2. Le facteur de forme de la courbe des proto-imogolites ne peut donc a priori pas correspondre à celui de particules sphériques. Cependant, les oscillations des proto-imogolites sont peu marquées et il est difficile de mesurer précisément la position des minima. L'hypothèse de particules sphériques de 3 ou 5 nm, qui serait cohérente avec la structure décrite par Mukherjee, est donc toujours envisageable.

Le fait que ces oscillations soient peu marquées rend également difficile la détermination d'une courbure et de dimensions uniques. Il est ainsi possible de trouver plusieurs fragments de structure proche qui permettent d'ajuster les courbes de diffusion. Il est probable qu'en réalité, la solution de précurseurs soit constituée d'un mélange des différentes structures compatibles avec les données EXAFS, ICPMS et SAXS, et dont on ne mesure que le signal moyenné. Le signal étant moyenné sur l'ensemble des facteurs de forme des différents fragments, il est alors normal que les oscillations soient peu marquées. Par ailleurs, il ne semble y avoir aucune raison physique qui amène à la formation d'un seul fragment plutôt qu'un autre et tous ceux dont la structure est compatible avec celle du tube final sont susceptibles d'être formés.

D'autre part, tous les calculs de diffusion ont été effectués en négligeant le facteur de structure $S(q)$, hypothèse qui n'est valable que tant que les fragments sont suffisamment loin les uns des autres pour ne pas interagir entre eux. La validité de cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe 4.2.3.

4.2.3 Observation des précurseurs

Une solution de précurseurs préparés dans des conditions normales de synthèse à 0.5M puis dialysés sans avoir été mis à l'étuve a été observée par cryo-MET (Figure 6).

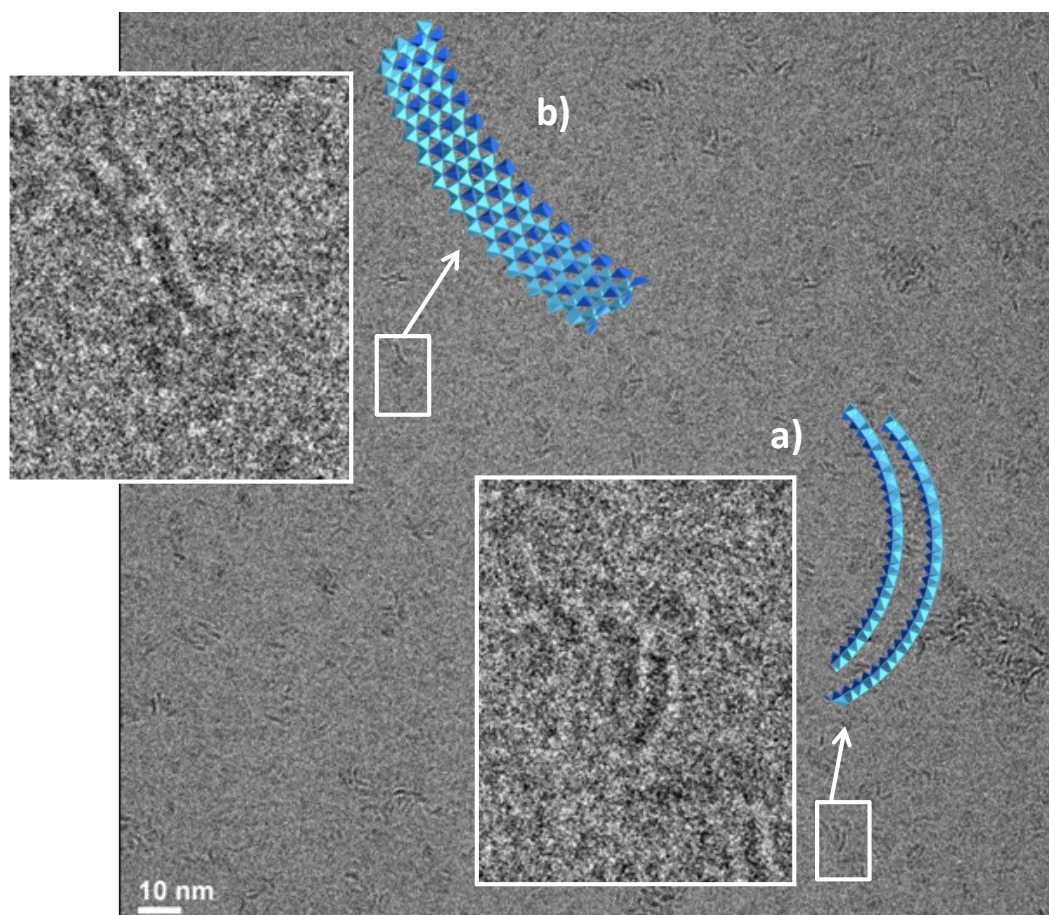


Figure 6 : Image cryo-MET d'une solution de précurseurs à 0.5M (grossissement x200000)

L'image montre clairement la présence de petites particules de dimension inférieure à 5nm et de structure compatible avec celle qu'aurait un fragment de tube d'imogolite. Les particules les plus visibles sont celles qui se présentent de côté (cas a) car le contraste est plus élevé, mais on distingue également d'autres particules qui se présentent de face comme montré sur l'exemple b.

L'observation des proto-imogolites, rendue très difficile par leurs faibles dimensions, est faite ici pour la première fois. Les particules visibles sur l'image sont parfaitement compatibles avec la structure proposée précédemment, et ne sont ni sphériques ni amorphes. Cette observation apporte donc un argument supplémentaire en faveur d'une structure en fragment de tube et permet de lever l'ambiguïté sur la structure controversée des proto-imogolites.

L'image montre une tendance de ces protoimogolites à s'empiler, ce qui indique la présence d'interactions entre les protoimogolites permettant le maintien de ces empilements. Ces interactions pourraient limiter l'hypothèse consistant à négliger le $S(q)$ des protoimogolites dans les calculs de diffusion aux petits q . Le calcul du $S(q)$ de protoimogolites empilées est en cours afin de voir l'impact de ce facteur de structure sur le calcul de la courbe de diffusion.

L'observation dans les mêmes conditions de précurseurs de tubes double-paroi montre la présence du même type de particules. En diffusion, il n'est pas possible de différencier précurseur simple-paroi et précurseur double-paroi (Figure 7).

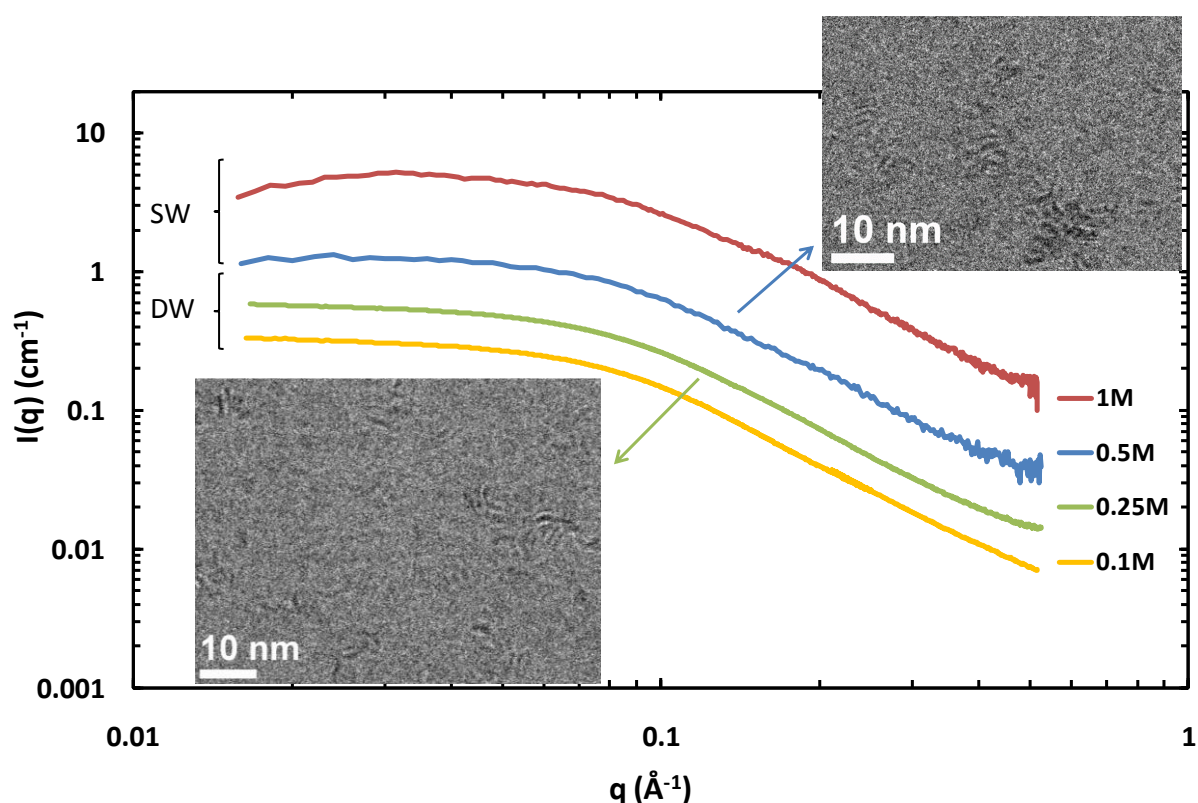


Figure 7 : Courbes de diffusion (ESRF-BM02) de 4 solutions de précurseurs à 0.1M ; 0.25M ; 0.5M et 1M et images cryo-MET correspondant aux deux solutions 0.25M et 0.5M.

Il est donc probable que les tubes simple-paroi et double-paroi soient formés à partir d'un même type de précurseurs, la différenciation entre SW et DW se faisant alors par la suite lors de la croissance à 90°C.

L'hypothèse d'une différence à l'échelle locale entre deux types de précurseurs ne peut malgré tout pas être totalement écartée : il est possible par exemple que les simple-paroi présentent plus de lacunes que les double-paroi. Les données expérimentales dont nous disposons ne permettent pas de conclure à ce sujet.

4.3 Suivi *in situ* de la croissance des nanotubes d'imogolite

4.3.1 Suivi par diffusion dynamique de la lumière

La croissance de nanotubes de Ge-imogolites a été suivie par diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour 4 concentrations initiales en Al : 0,25M ; 0,5M ; 1M et 2M. La croissance des tubes est effectuée en réacteurs fermés placés à l'étuve à 90°C. Lors d'une première étude cinétique 10 μ L sont prélevés de chaque solution toutes les 24h environ et dilués dans 3mL d'eau milliQ afin d'être mesurés en DLS à 25°C (Figure 8).

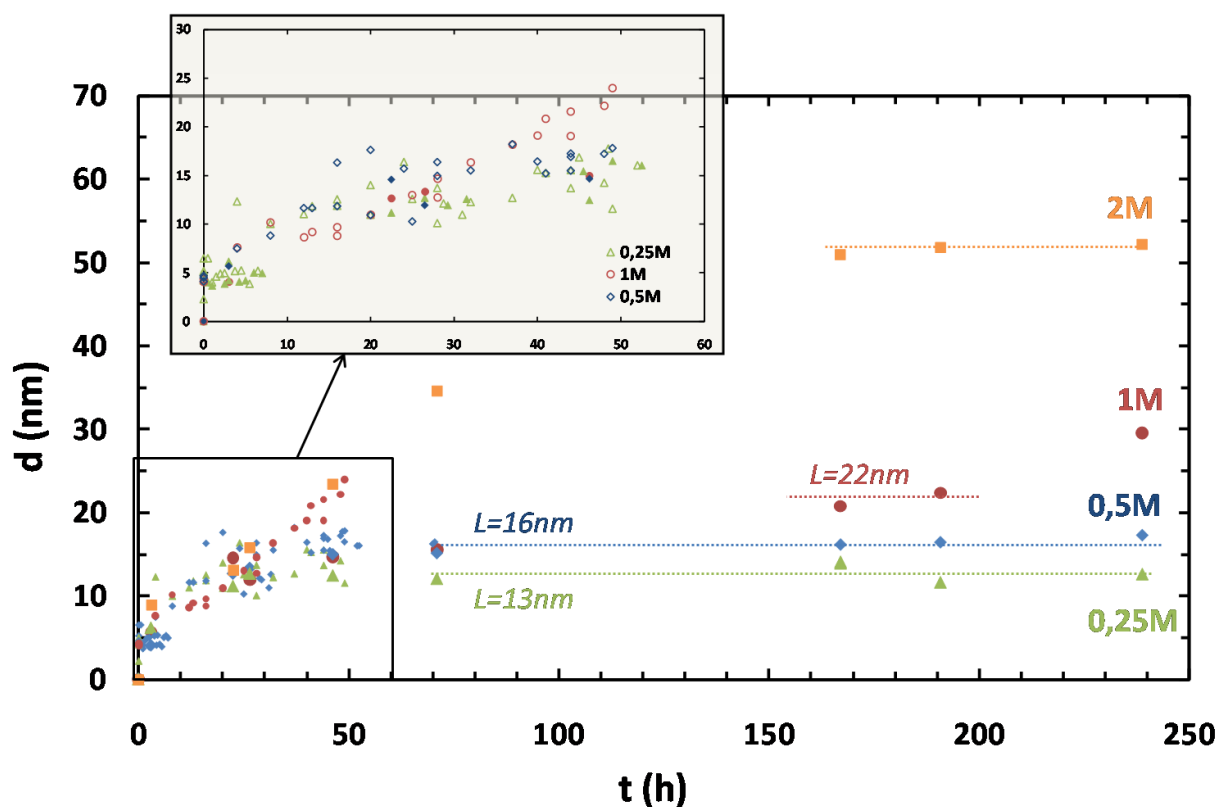


Figure 8: Suivi par DLS de la croissance de nanotubes d'imogolites de concentration variable en Al initial (0,25M ; 0,5M ; 1M et 2M)

Le montage commercial utilisé (Malvern Zetasizer) permet d'accéder au coefficient de diffusion translationnelle des objets en solution. Ce coefficient peut être relié à la taille hydrodynamique des objets si leur forme est connue. Dans la mesure où le rapport des nanotubes évolue au cours du temps par croissance la correspondance coefficient de diffusion/taille évolue le long de la courbe. Nous avons choisi de garder le rapport classique correspondant à des sphères tout au long de la synthèse. Cette relation est clairement fautive pour les objets finaux et conduit à une sous-estimation de la longueur des tubes.

La première taille mesurée ($t=0h$) est de l'ordre de 5nm, quelle que soit la concentration. Pour ce temps, il n'y a en solution que les proto-imogolites, dont la dimension principale est plus faible de l'ordre de 2-3nm. Cet écart peut s'expliquer par le fait que nous travaillons dans l'approximation sphérique alors que les protoimogolites ne le sont pas. Ce résultat est cependant cohérent avec ce qui était observé par Mukherjee, pour lequel les précurseurs présentaient une structure amorphe de taille 5-6nm mesurée en DLS (Mukherjee, et al., 2005).

On remarque ensuite que dès les premiers temps de chauffage, la taille augmente pour atteindre au bout de 20 à 30h une valeur plateau, sauf pour la concentration la plus élevée 2M pour laquelle le plateau est atteint bien plus tard, au bout de 150h. Ce plateau correspond à la longueur moyenne finale atteinte par les nanotubes et vaut entre 12nm (cas 0,25M) et 50nm (cas 2M). On note également que dans le cas intermédiaire 1M, la longueur recommence à croître au bout de 200h de chauffage, ce qui coïncide avec une coloration blanche de la solution et pourrait correspondre à une 2^{nde} étape d'agrégation des particules.

Le fait que la longueur atteigne rapidement un plateau indique que les tubes se forment dans les premières 24h de la croissance, observation déjà reportée lors de la première synthèse d'imogolites par Farmer (Farmer, et al., 1977). Par la suite, seule leur concentration est susceptible d'évoluer. La croissance des tubes ne semble donc pas être l'étape limitant la cinétique de synthèse des imogolites, dont la durée est de plusieurs jours. Ceci est exactement ce qui avait été reporté par Mukherjee lors de son suivi par DLS de la croissance des imogolites (Mukherjee, et al., 2005).

La DLS prévoit donc des longueurs finales de tubes de 10-15nm et une agrégation des particules visible par une coloration blanche de la solution pour des concentrations plus élevées (1M et 2M). Ces longueurs mesurées ne sont pas en accord avec ce qui est observé en AFM, ce qui rejoint la constatation faite par Yang à propos des mesures par DLS : la DLS, qui permet une mesure de la longueur moyenne des tubes, n'est pas une technique pertinente dans le cas de tubes polydispersés en longueur, comme c'est le cas pour les imogolites (Yang, et al., 2008). Il est donc nécessaire de trouver une autre technique de suivi permettant d'accéder à la distribution de longueur et non à une valeur moyenne.

Afin de mieux comprendre la croissance rapide ayant lieu pendant les premières 24h de chauffage, une seconde série de mesures a été effectuée avec des prélèvements plus rapprochés du milieu réactionnel (30 min ou 4h). Les résultats sont reportés dans la partie zoomée de la Figure 8. Dans le cas où les prélèvements ont été faits toutes les 30min (cas 0,5M), on constate une stagnation dès le début de la longueur mesurée, qui ne semble pas croître du tout. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'entre deux prélèvements, le four n'a pas le temps de se remettre à 90°C et la croissance est donc fortement ralentie. Dans les autres cas où une mesure est faite toutes les 4h, la longueur croît mais on

observe des variations jusqu'à 10nm pour le même temps de croissance : l'imprécision sur la mesure est très élevée. Par ailleurs, les comportements observés ne sont pas toujours reproductibles d'une série de mesures à l'autre (le cas 1M de la série zoomée se superpose au cas 2M de la série précédente par exemple). Le système apparaît donc comme fortement perturbé par ces prélèvements plus rapprochés (température non constante du milieu réactionnel, évaporation probable lors de chaque ouverture du milieu), d'où la nécessité d'avoir recours à une technique *in situ* pour effectuer précisément le suivi de la croissance des tubes.

Par la suite, le suivi de la croissance des tubes a été fait *in situ* en diffusion des rayons X aux petits angles et la longueur des tubes ainsi que la distribution de longueur ont été mesurées par microscopie AFM.

4.3.2 Suivi par diffusion des rayons X aux petits angles

La croissance des tubes depuis la solution de précurseurs a été suivie *in situ* en SAXS pour 3 concentrations initiales en Al (0,25 ; 0,5 et 1mol/L) au LIONS. Le montage expérimental est détaillé dans le chapitre 2 (Figure 9).

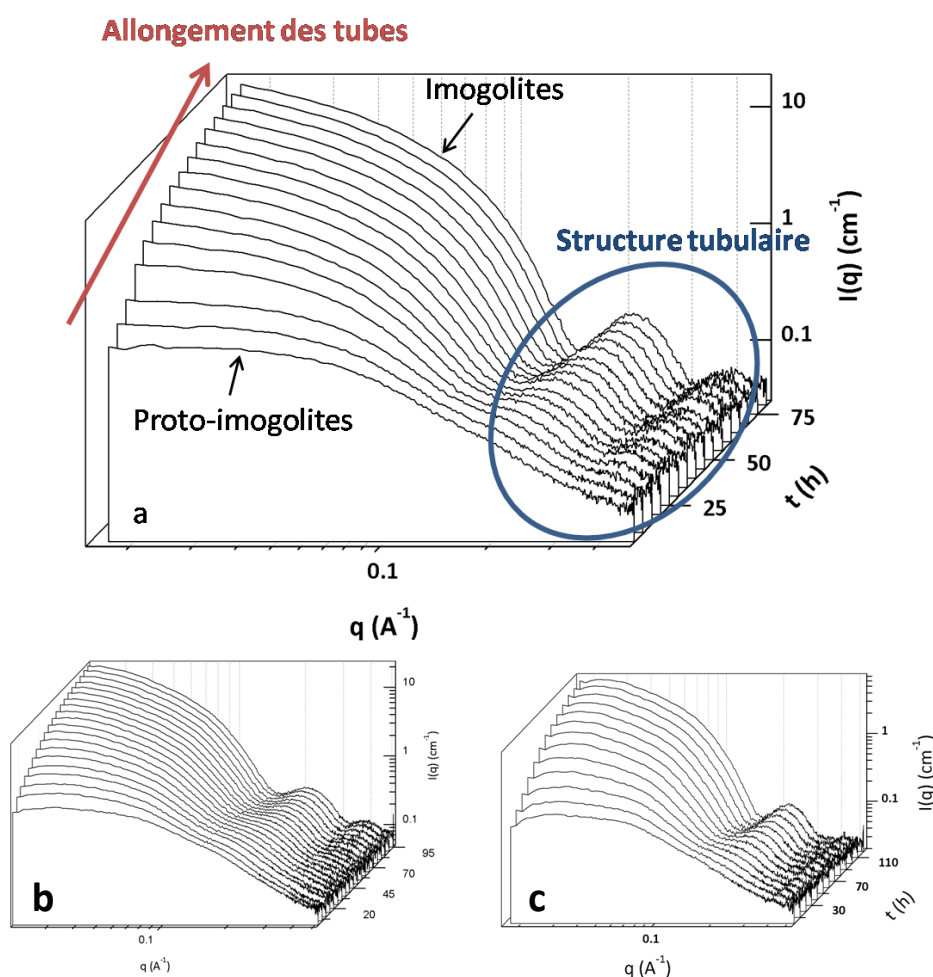


Figure 9 : Cinétiques de croissance SAXS pour 0,5M (a), 0,25M (b) et 1M (c) de concentration initiale en Al. En x est reporté le vecteur diffusion q , en y le temps de chauffage et en z l'intensité diffusée $I(q)$

Il est possible de faire une première analyse qualitative de ces faisceaux de courbes. Pour chacune des concentrations étudiées, on retrouve à $t=0$ le signal des proto-imogolites et à t final celui des imogolites. Pour les temps intermédiaires, deux points sont particulièrement remarquables :

- A grand q , on note clairement l'apparition d'une oscillation dont les deux premiers minima sont à $q=[0,15\text{\AA}^{-1}; 0,36\text{\AA}^{-1}]$ quelle que soit la concentration. Ces oscillations sont caractéristiques de la structure tubulaire et se creusent lorsque le temps augmente. Ceci montre l'apparition de la structure tubulaire. Par ailleurs, le fait que les positions de ces deux minima ne soient pas dépendantes de la concentration indique que le diamètre des tubes n'est a priori pas influencé par la concentration initiale en Al. Ceci n'est vrai que pour les deux premiers minima dont la position ne varie pas selon la structure simple-paroi ou double-paroi.
- A petit q , l'intensité $I_{q>0}$ augmente avec le temps, ce qui indique un allongement des tubes.

Au travers de ces courbes de diffusion, on observe donc la formation puis la croissance des tubes d'imogolites. Il est possible de définir un temps de fin de croissance comme étant le temps à partir duquel la courbe n'évolue plus. Ce temps apparaît comme dépendant de la concentration et vaut 60h à 0.25M, 80h à 0.5M et 100h à 1M. Le temps nécessaire à la formation et la croissance des tubes est donc d'autant plus grand que la concentration initiale en réactifs est élevée. Cela pourrait s'expliquer par un effet d'encombrement lié à la concentration : lorsque la concentration est plus élevée, le volume moyen disponible par tube est plus faible, et la longueur moyenne des tubes dépasse plus rapidement la distance moyenne inter-tubes. La Figure 10 représentant la variation de la distance inter-tubes avec la longueur moyenne des tubes en fonction de la concentration permet de rationaliser ce raisonnement. Pour cela, la distance moyenne a été calculée grâce à la relation :

$$D_{moy} = \sqrt[3]{V_{tube}} = \sqrt[3]{\frac{1}{C_{tubes}}} \quad (2)$$

Avec V_{tube} le volume moyen disponible par tube et C_{tubes} la concentration en tubes.

Pour 0.5M ou 1M de concentration initiale en Al et 100% de rendement de synthèse, les tubes sont simple paroi et contiennent 40 atomes d'Al/anneau. Chaque anneau fait 4.25Å de long, soit une longueur totale de $L=4.25 \times N_{anneaux}$ et la concentration en tubes vaut $C_{tubes} = \frac{C_{Al}}{3} \times \frac{1}{N_{anneaux} \times 40} = \frac{C_{Al}}{3} \times \frac{4.25}{L \times 40}$ (3). Le calcul est identique pour les cas double-paroi avec 66 atomes d'Al par anneau (46 pour le tube externe et 20 pour le tube interne).

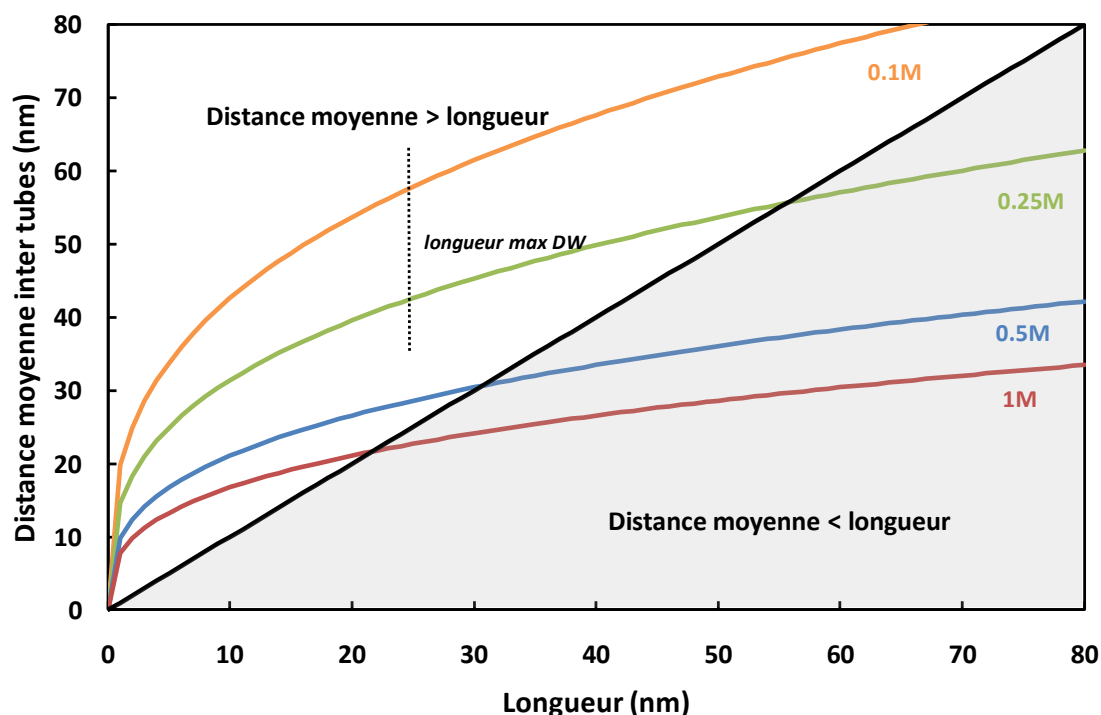


Figure 10 : Calcul de la distance moyenne inter-tubes en fonction de leur longueur et de la concentration initiale en Al.

La diagonale noire permet de définir deux zones : la première, au-dessus, dans laquelle la distance moyenne entre les tubes est supérieure à leur longueur, et où l'encombrement stérique est faible. La seconde zone, en-dessous, correspond à une distance inter-tubes inférieure à leur longueur moyenne, et l'encombrement est plus important et est susceptible de freiner la croissance des tubes. On note ainsi que dans le cas des tubes double-paroi (0,1M et 0,25M), l'encombrement reste faible au cours de toute la croissance, tandis que dans le cas des tubes simple-paroi (0,5M et 1M), la zone d'encombrement est atteinte rapidement dès que la longueur des tubes dépasse 20 à 30nm. Cette tendance est cohérente avec les temps de croissance mesurés pour chacune des concentrations, et conforte l'argument que la baisse de la vitesse de croissance avec l'augmentation de la concentration peut être liée en partie à un encombrement stérique dans le milieu réactionnel.

Pour aller plus loin dans l'analyse des courbes de diffusion, il est nécessaire d'en faire l'ajustement, c'est-à-dire de supposer une structure - ou un mélange de structures -, de calculer son intensité théorique, et d'en comparer les résultats aux données expérimentales afin de caler les différents paramètres du calcul. L'ajustement de ces courbes ne peut donc se faire qu'une fois la structure des tubes (SW ou DW) connue. Les courbes de la Figure 9 ne permettant pas la détermination de cette structure, la caractérisation des 3 états finaux par SAXS et par cryo-MET a montré que la concentration 0,25M avait amené à la formation de tubes double-paroi et que les deux autres 0,5M et 1M avaient amené à la formation de tubes simple-paroi.

4.3.3 Analyse quantitative des courbes de diffusion

Il est possible d'extraire différentes grandeurs des diagrammes de diffusion (chapitre 2):

- l'invariant, qui donne accès à la concentration en éléments diffusants
- le rayon de Guinier, directement lié à la longueur des tubes
- l'intensité lorsque $q \rightarrow 0$, également liée à la longueur des tubes

4.3.3.1 Rayon de Guinier et longueur des tubes

Dans le cas de tubes creux, le rayon de Guinier est lié à la longueur des tubes selon la relation:

$$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12} \quad (6)$$

avec R_1 le rayon interne, R_2 le rayon externe et h la hauteur du cylindre

La mesure du rayon de Guinier à partir des courbes SAXS, détaillée dans le chapitre 2, donne donc directement accès à la longueur des tubes.

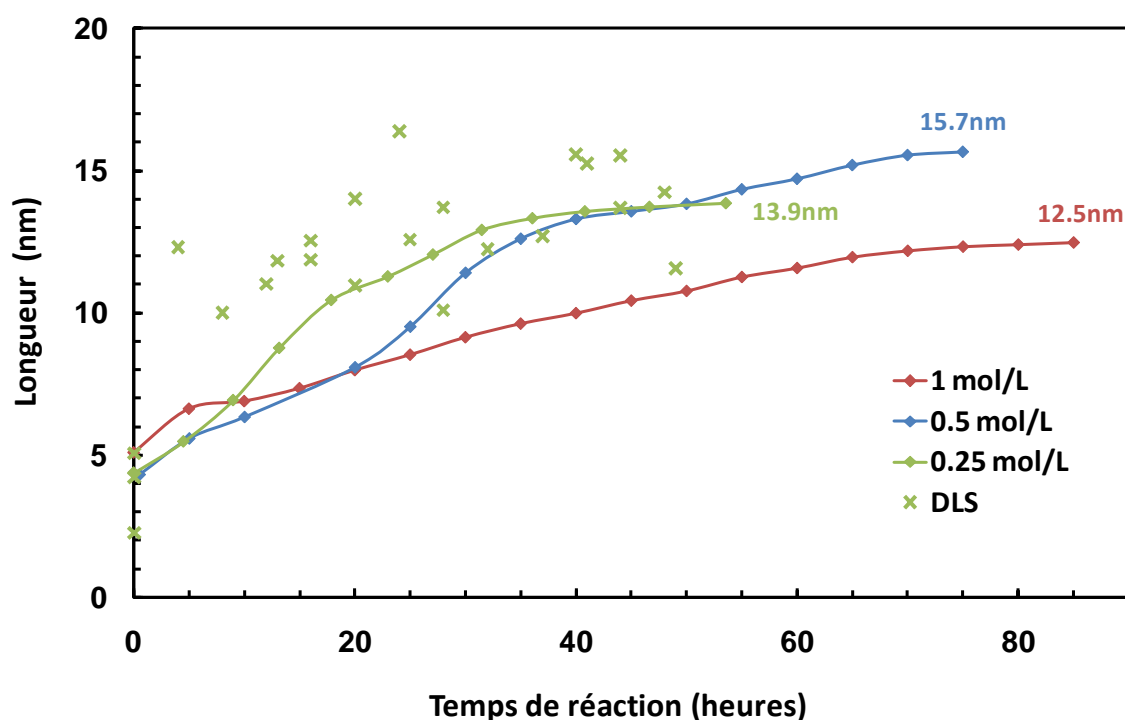


Figure 11 : longueur des tubes calculée à partir du rayon de Guinier (0,25M, 0,5M et 1M) et mesures de longueur par DLS pour 0,25M en fonction du temps de réaction.

De la même manière qu'en DLS, on observe que la longueur croît avec le temps de réaction et que cette croissance stagne en fin de synthèse pour atteindre un plateau au moment où la longueur

finale est atteinte, dont les valeurs sont reportées Figure 11. Cependant, contrairement aux données DLS, cet accroissement est continu et les tubes n'ont pas atteint leur longueur finale au bout de 24h. Par ailleurs, peu de différences sont observées entre simple-paroi (cas 0,5M et 1M) et double-paroi (cas 0,25M) et la longueur calculée est très en-deçà de la longueur mesurée par AFM pour les simple-paroi, qui font entre 30 et 100 nm à l'état final.

La mesure de la longueur des tubes à partir du rayon de Guinier semble donc en partie erronée et dans tous les cas peu précise. Une des premières limites de cette mesure, en particulier pour les SW qui sont fortement polydisperses en longueur, est que la longueur calculée n'est qu'une valeur moyenne, contrairement aux mesures AFM qui donnent une distribution de longueur et qui permettent de mieux se rendre compte des différentes valeurs de longueur que peuvent avoir les tubes. Il s'agit de la même situation expliquée par Yang et Wang : par rapport à la DLS, la microscopie (MET dans leur cas) apporte l'information supplémentaire de la distribution de longueur et de la largeur de cette distribution (Yang, et al., 2008).

Par ailleurs, l'expression du rayon de Guinier provient du développement limité du facteur de forme $P(q)$ et son calcul à partir de courbes expérimentales suppose donc que le facteur de structure $S(q)$ est négligeable. Si l'on se réfère de nouveau à la Figure 10, on note que ce n'est pas forcément le cas, en particulier pour les concentrations 0.5M et 1M qui amènent à la formation de tubes simple-paroi. Ce facteur de structure atténue la remontée de $I(q)$ aux petits angles, ce qui implique que le calcul de rayon de Guinier (proportionnel à la pente de cette remontée aux petits angles) donne une valeur sous-estimée par rapport à la longueur réelle des tubes.

Il est donc difficile d'extraire correctement la longueur des diagrammes de diffusion, c'est pourquoi par la suite les longueurs seront mesurées via la microscopie AFM.

4.3.3.2 Invariant, intensité et concentration

Afin d'accéder aux concentrations en éléments diffusants en solution, l'invariant :

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \varphi(1 - \varphi) \Delta\rho^2 \quad (7)$$

a été calculé en fonction du temps pour chaque concentration. L'extrapolation de l'invariant expérimental calculé sur $[q_{\min}; q_{\max}]$ au domaine $[0; +\infty]$ ne peut se faire que lorsque les courbes présentent un plateau de Porod à grand q . Dans notre cas où les courbes ne tendent pas vers une limite de Porod, l'invariant ne peut être calculé que sur le domaine expérimental $[q_{\min}; q_{\max}]$.

La Figure 12 présente l'évolution de l'invariant sur la gamme de q expérimentale avec le temps de réaction. L'intensité $I_{q \rightarrow 0}$ a également été reportée afin de comparer les vitesses d'allongement des tubes.

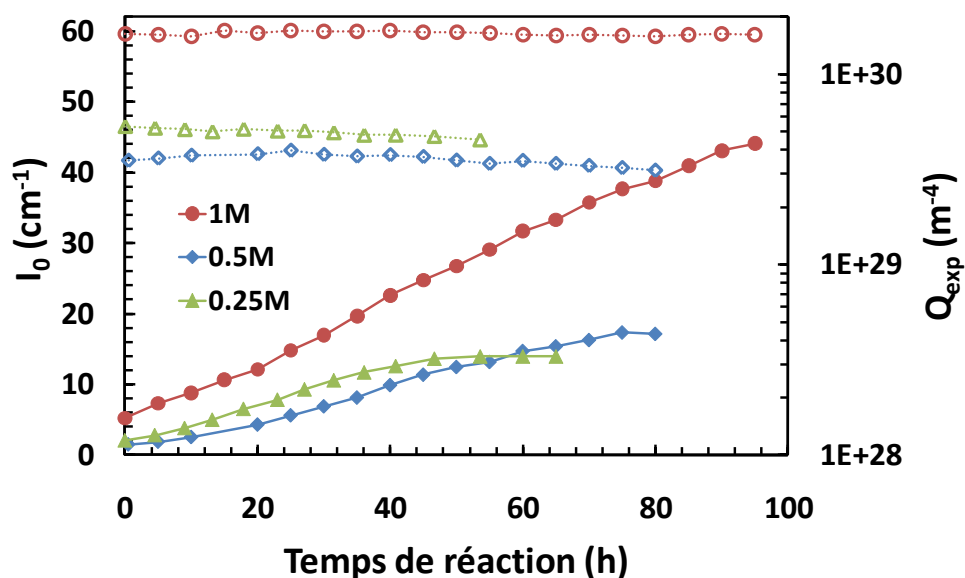


Figure 12 : Invariant expérimental (symboles vides) et intensité à l'origine (symboles pleins) en fonction du temps de réaction pour 0,25M, 0,5M et 1M

Quelle que soit la concentration, on constate que l'invariant expérimental est constant dans le temps, ce qui signifie que la masse d'éléments diffusants ne varie pas entre l'état précurseurs et l'état tubulaire (Figure 12). En effet, $Q = 2\pi^2\varphi(1 - \varphi)\Delta\rho^2$ avec $\Delta\rho$ la longueur de diffusion des tubes et φ leur fraction volumique. Parmi ces deux grandeurs, seule la fraction volumique est susceptible de varier. Un invariant constant indique donc que la fraction volumique d'éléments diffusants en solution ne varie pas. Les seuls éléments diffusants présents en solution étant les précurseurs n'ayant pas encore réagi et les tubes déjà formés, ceci constitue un argument en faveur de la formation des tubes à partir des précurseurs présents dans la solution à $t=0$ et formés lors de la phase d'agitation.

Les valeurs des invariants expérimentaux en fonction de la concentration calculées sur deux échelles $[q_{\min}, q_{\max}]$ sont reportées Tableau 2 :

Tableau 2 : Invariants expérimentaux mesurés pour chaque concentration sur deux échelles $[q_{\min}, q_{\max}]$. La première gamme de q correspond à celle pour laquelle les données de la concentration 0,1M ont été acquises tandis que la 2^{nde} couvre également la 2^{nde} oscillation des courbes, mais seuls les échantillons 0.25M, 0.5M et 1M ont été enregistrés sur cette gamme de q .

Q_{exp} en cm^{-4}	$[q_{\min}=0.02\text{\AA}^{-1}, q_{\max}=0.29\text{\AA}^{-1}]$	$[q_{\min}=0.02\text{\AA}^{-1}, q_{\max}=0.50\text{\AA}^{-1}]$
0,1M	$4,02 \cdot 10^{28}$	Données non disponibles
0,25M	$2,44 \cdot 10^{29}$	$4,42 \cdot 10^{29}$
0,5M	$1,98 \cdot 10^{29}$	$3,54 \cdot 10^{29}$
1M	$8,69 \cdot 10^{29}$	$15,6 \cdot 10^{29}$

On remarque ici que les rapports entre les concentrations ne sont pas du tout retrouvés sur les rapports des invariants expérimentaux. En effet on a par exemple $Q(0,25M)=6 \times Q(0,1M)$ et $Q(0,25M) > Q(0,5M)$. Ceci peut s'expliquer par une différence dans la structure des tubes à l'état final

qui implique que la valeur de Δp n'est pas la même d'une concentration à l'autre, mais cela ne peut pas constituer l'unique explication de ce fait expérimental. En effet, les diagrammes SAXS des états finaux correspondants à chaque concentration montrent que les 0,1M et 0,25M sont tous deux double-paroi alors que $Q(0,25M) \neq 2,5 \times Q(0,1M)$, de même pour les 0,5M et 1M qui sont tous deux simple-paroi alors que $Q(1M) \neq 2 \times Q(0,5M)$. Dans le cas où la structure des tubes est la même, Δp ne varie pas et l'écart observé peut provenir d'un écart sur ϕ . En particulier, nous verrons par la suite que le rendement de synthèse η peut varier avec la concentration, amenant à une fraction de tubes plus ou moins élevée. Mais le rapport $Q(1M)/Q(0,5M)$ observé expérimentalement est de 5, au lieu de 2 en théorie, ce qui impliquerait une variation dans les rendements de :

$$\frac{\eta_{1M}}{\eta_{0.5M}} = \frac{Q_{1M}^{exp}}{Q_{1M}^{theo}} \times \frac{Q_{0.5M}^{theo}}{Q_{0.5M}^{exp}} = \frac{0.5 \times Q_{1M}^{exp}}{1 \times Q_{0.5M}^{exp}} = 5/2 \quad (8)$$

Cependant, le rapport des rendements expérimentaux est de l'ordre de 8/6 (voir paragraphe 4.3.4 pour le détail du calcul des rendements). La variation de rendement de synthèse ne peut donc pas expliquer l'écart élevé entre les rapports attendus pour les invariants et les rapports mesurés. Une troisième raison peut venir du mode de calcul de cet invariant en lui-même. L'invariant calculé ici n'est en effet qu'un invariant expérimental ne comprenant pas les extrapolations à petit q et grand q . Or, en particulier à grand q , cette extrapolation peut constituer une partie non négligeable de la valeur finale de l'invariant. On peut par exemple noter une augmentation de 80% de l'invariant lorsque la borne supérieure q_{max} de l'intégrale expérimentale passe de 0.29 \AA^{-1} à 0.5 \AA^{-1} . Il est donc possible que dans notre cas où l'invariant est calculé uniquement sur la plage de q expérimentale, l'équation reliant sa valeur à la fraction volumique ϕ n'est plus parfaitement vérifiée, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les valeurs théoriques des rapports entre invariants successifs et les valeurs mesurées.

Enfin, l'évolution de la valeur de $I(q \rightarrow 0)$ en fonction du temps donne une estimation de la vitesse de croissance des tubes. En effet, cette valeur est proportionnelle au volume des tubes via leur masse, tubes dont la polydispersité en diamètre est très faible. Dans ce cas ci, l'intensité diffusée par un ensemble de N tubes est proportionnelle au carré de leur longueur selon la relation (9) :

$$I_{q \rightarrow 0} \propto N \int f(L) L^2 dL \quad (9)$$

Où $f(L)$ est la distribution de longueur des tubes. Les variations de $I(q \rightarrow 0)$ sont donc directement liées à la longueur des tubes. La Figure 12 montre que I_0 augmente régulièrement avec le temps, ce qui est significatif d'une augmentation de la longueur moyenne des tubes au cours du temps. Par ailleurs, la valeur de l'intensité atteint clairement un plateau en fin de synthèse pour les 2 concentrations 0,25M et 0,5M, ce qui indique un ralentissement de la croissance des tubes. On retrouve ainsi les mêmes tendances que celles observées préalablement en DLS et par mesure du rayon de Guinier.

L'étude couplée des variations de Q et I_0 avec le temps montre donc que la longueur des tubes augmente alors que la fraction volumique en éléments diffusants reste constante. Ceci est compatible avec un mécanisme de croissance où les précurseurs présents initialement en solution,

qui sont à t_0 les seuls éléments diffusants, s'assemblent par la suite pour former les tubes dont la longueur croît avec le temps.

4.3.4 Ajustement de l'intensité diffusée en fonction du temps

Un ajustement de l'ensemble des diagrammes de diffusion est effectué en considérant un mélange de proto-imogolites et de tubes d'une longueur moyenne augmentant avec le temps (Figure 13). Ceci permet d'accéder aux proportions en précurseurs et tubes en fonction du temps ainsi que d'estimer la valeur du rendement de réaction de synthèse en fonction du temps. Il est également possible d'extraire la longueur moyenne en fonction du temps, avec les limites de résolution présentées précédemment (voir paragraphe 4.3.3.1).

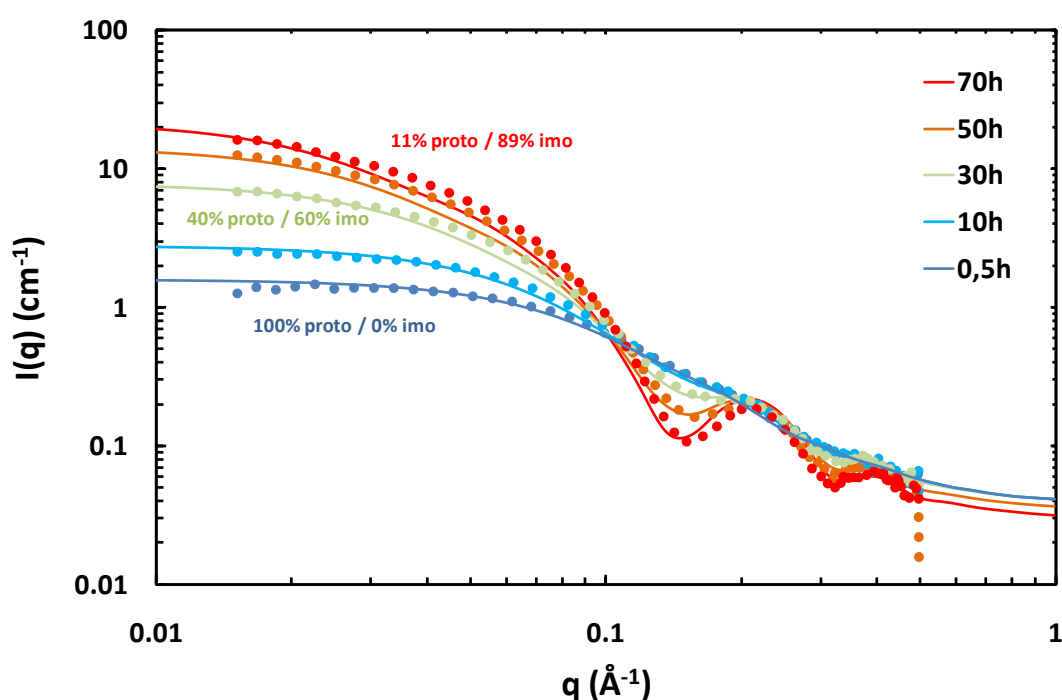


Figure 13 : Fit des courbes SAXS à certains temps intermédiaires de la cinétique de croissance par un mélange proto-imogolite / imogolites dont les proportions relatives en nombre sont reportées.

La Figure 13 montre qu'il est possible d'ajuster correctement les données expérimentales à partir d'un mélange proto-imogolite/imogolite, et ce pour chaque temps de la croissance. L'ajustement est fait essentiellement à grand q [$0.1-0.5\text{\AA}^{-1}$]. En effet, le diagramme de diffusion des protoimogolites ne présente pas d'oscillation aux grands angles comme le fait celui des nanotubes. De plus, les oscillations des nanotubes sont très peu sensibles à leur longueur comme le montre la Figure 14.

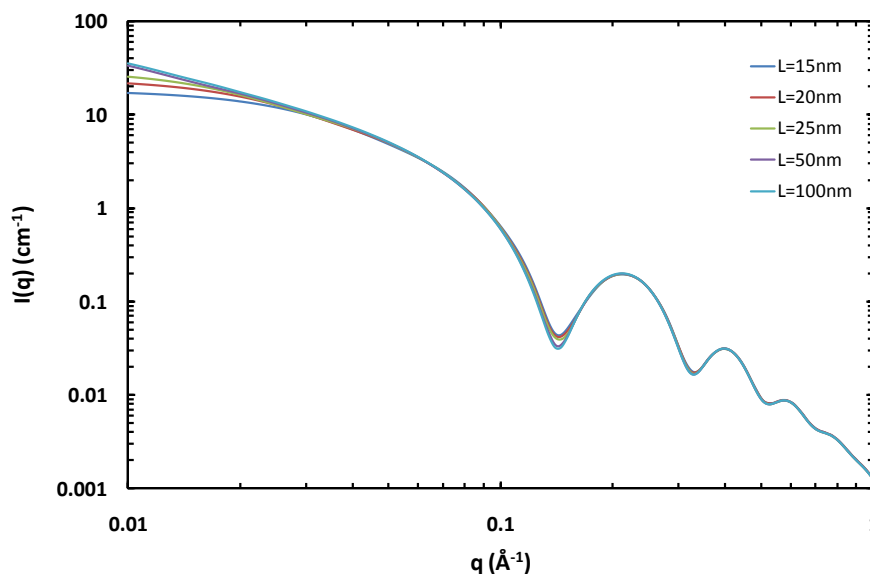


Figure 14 : Effet de la longueur sur le $P(q)$ des nanotubes. Le calcul est ici effectué pour des tubes simple-paroi ($N=20$ Ge sur la circonférence) de concentration initiale 0.5M et de longueur variable

On déduit de cet ajustement une loi de décroissance des précurseurs en fonction du temps pour chacune des concentrations étudiées (Figure 15). Cette loi est correctement décrite par un polynôme de degré 2 qui s'écrit $C_{\text{prec}}(t) = k_1 t^2 + k_2 t + 1$, avec $C_{\text{prec}}(t)$ la concentration en précurseurs au temps t et k_1 et k_2 les constantes de temps établies pour chaque concentration à partir de l'ajustement des courbes de diffusion.

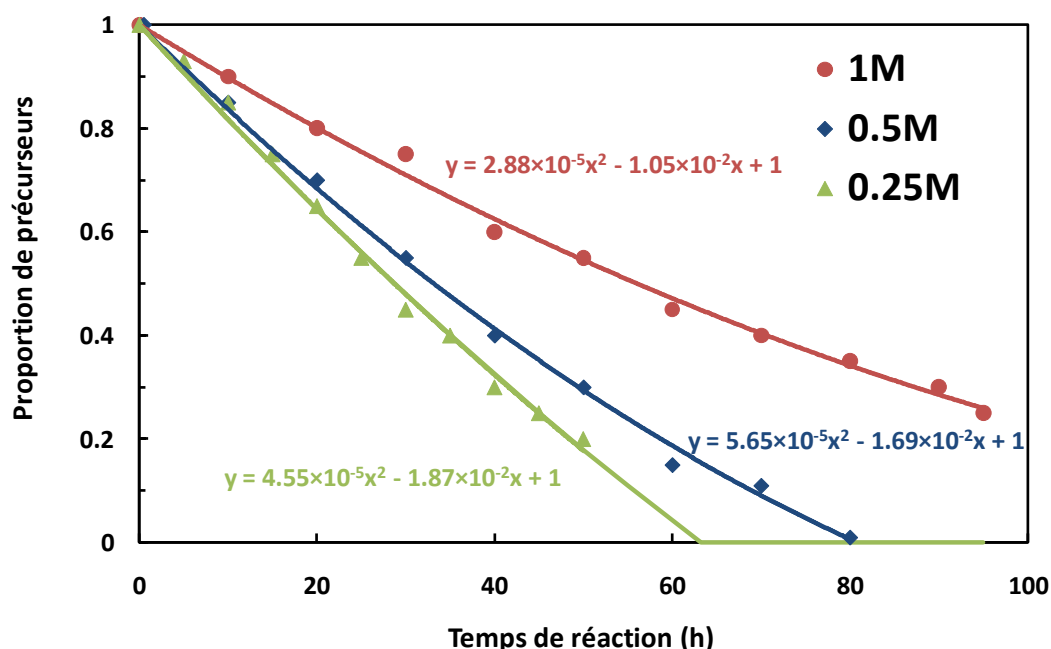


Figure 15 : Lois de décroissance des proto-imogolites en fonction du temps de réaction pour 0,25M, 0,5M et 1M de concentration initiale en Al

Le rendement de synthèse est défini comme le rapport entre l'intensité mesurée et l'intensité théorique calculée pour 100% des réactifs initiaux convertis en imogolite. Il vaut de l'ordre de 60 à 80% selon les concentrations et est constant voire faiblement croissant en fonction du temps (Figure 16). Cette faible variation du rendement constitue un argument supplémentaire dans le fait que toute la matière réactionnelle est formée lors de l'agitation qui précède le début du chauffage, et ce qui n'a pas réagi à ce moment-là ne réagira plus par la suite.

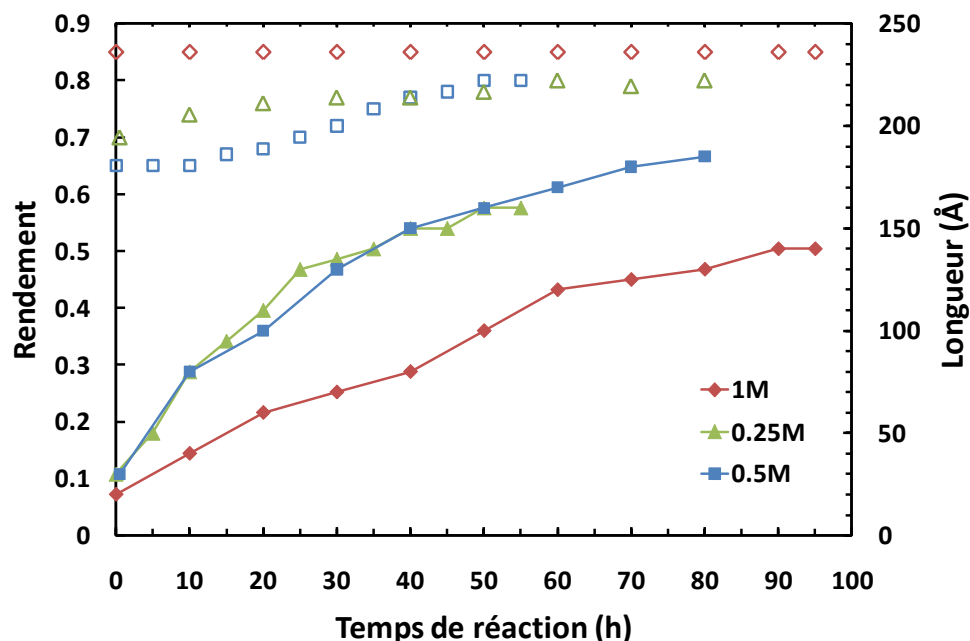


Figure 16 : Rendement de réaction (points vides) et longueur moyenne des tubes (points pleins) en fonction du temps de réaction pour 3 concentrations initiales en Al.

On peut se demander pourquoi on n'atteint jamais 100% de rendement. La conversion de la totalité des Al présents en solution en tubes est en partie limitée par la tendance naturelle de l'éthoxyde de Germanium à s'hydrolyser à l'air libre : lors du mélange initial des réactifs, il y a une perte en Ge plus ou moins importante liée à cette hydrolyse, qui se remarque aisément par l'apparition d'un solide blanc sur la pointe de la micropipette. La quantité de Ge introduite est donc légèrement en-deçà de la quantité nécessaire pour faire réagir tout l'Al, et le rendement calculé par rapport à l'Al diminue. Ceci explique également une légère variation de ce rendement d'une synthèse à l'autre : il est difficile de reproduire parfaitement le même mélange dans les mêmes conditions de température, de temps de prélèvement ou encore d'hygrométrie ambiante, et la perte en Ge due à cette hydrolyse n'est pas constante d'une synthèse à l'autre.

Par ailleurs, la synthèse des imogolites mène à la formation d'une phase majoritairement tubulaire accompagnée d'au moins une phase secondaire constituée d'allophanes (voir chapitre 3). Ces allophanes, formés à partir des mêmes précurseurs, consomment une partie des réactifs introduits initialement, amenant à une diminution du taux de conversion de ces précurseurs en tubes.

Enfin, en ce qui concerne les longueurs, on voit sur la mesure de l'état final que la longueur mesurée est de nouveau plus faible que la longueur réelle (Figure 16), toujours pour les mêmes raisons

expliquées dans les paragraphes précédents. On remarque malgré tout une augmentation régulière de la longueur au cours du temps, avec un ralentissement sur la fin, ce qui rejoint l'allure des mesures effectuées en DLS et par rayon de Guinier.

4.3.5 Complément sur la longueur : cryo-MET et AFM

Etant donnée la faible précision des mesures de longueur à partir des courbes de diffusion, les longueurs des tubes sont mesurées par AFM en fin de synthèse selon le mode opératoire détaillé dans le chapitre 2. En cours de synthèse il est cependant plus difficile d'effectuer une telle mesure, et ce principalement pour deux raisons :

- L'AFM n'est pas une technique *in situ* et demanderait des prélèvements réguliers dans le milieu réactionnel. Ces prélèvements risqueraient de perturber le milieu réactionnel tel que cela avait été observé dans le cas de la DLS. Par ailleurs, rien ne garantit que les tubes ne continuent pas d'évoluer le temps de préparer l'échantillon pour l'AFM.
- Il est difficile dans nos conditions de mesures en AFM de d'identifier des tubes d'une longueur inférieure à 10 nm. Les précurseurs mesurant de l'ordre de 2-3 nm, il est délicat de définir en AFM les populations dans les premiers temps pendant lesquels coexistent tubes courts et précurseurs.

Comme expliqué chapitre 2, la cryo-MET ne permet pas non plus de mesurer précisément la longueur, car on ne voit sur les images qu'une projection 2D d'un ensemble de tubes confinés en 3D dans un film de glace d'épaisseur comparable aux tubes les plus longs. Elle permet cependant de visualiser les précurseurs et autres petites particules, d'estimer la longueur des tubes et d'évaluer les proportions (en nombre) en proto-imogolites et imogolites au sein du milieu réactionnel. Lors d'une synthèse à 0,25M double-paroi, une fraction de milieu réactionnel a été prélevée à 0 jour, 1 jour et 2 jours de croissance, dialysé et observé en cryo-MET (Figure 17).

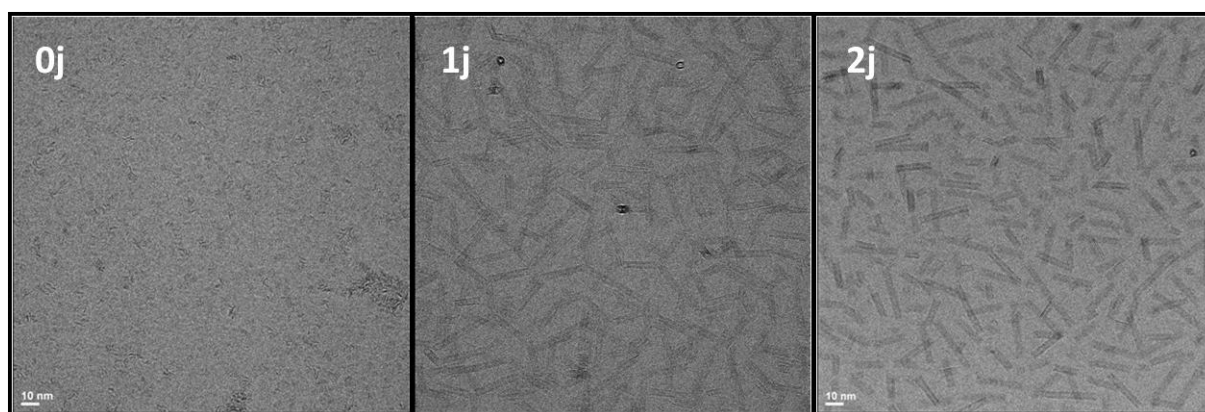


Figure 17 : Images cryo-MET à 0 jour, 1 jour et 2 jours de croissance (concentration 0,25M, tubes double-paroi)

Sur l'image 0j sont visibles les proto-imogolites et à 1j et 2j sont visibles les tubes d'imogolite. On remarque que dès le premier jour les tubes sont déjà formés et que leur longueur semble proche de

la longueur finale. Ceci confirme les observations précédemment reportées (Farmer, et al., 1977): les premiers tubes sont formés très rapidement et c'est la concentration de ces tubes qui augmente par la suite (Yang, et al., 2008 ; Mukherjee, et al., 2005). Ceci n'est pas contradictoire avec l'augmentation de la longueur moyenne mesurée en SAXS et en DLS, car au cours du temps, il y a de plus en plus de tubes et de moins en moins de précurseurs, amenant à une augmentation progressive de la longueur moyennée sur l'ensemble des éléments diffusants (tubes + précurseurs).

4.4 Modélisation de la cinétique de croissance des imogolites

4.4.1 Principes du modèle

Nous avons montré précédemment que les précurseurs de synthèse étaient composés de fragments de tubes, de structure cristallographique très proche de celle des tubes finaux. Partant de cette constatation, l'hypothèse d'une croissance contrôlée cinétiquement par assemblage des précurseurs semble plus probable que celle d'une croissance par déplacement de l'équilibre de dissolution des précurseurs et de formation des tubes proposé par Mukherjee (Mukherjee, et al., 2007). L'évolution de l'invariant et du rendement en fonction du temps confirme par ailleurs la formation des tubes à partir de particules formées préalablement.

Par conséquent, le modèle de croissance que nous avons envisagé décrit cette croissance par assemblage des précurseurs préformés. Il se décompose en deux étapes :

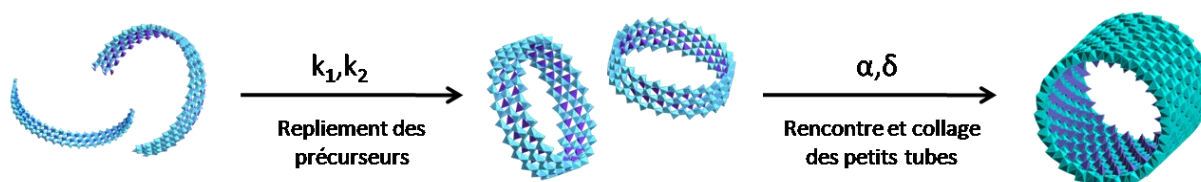


Figure 18 : Description des deux étapes du modèle de croissance des tubes d'imogolite

- Le repliement des précurseurs préformés selon les constantes de vitesse k_1 et k_2 déterminées à partir de l'ajustement des courbes de diffusion. Cette étape contrôle la vitesse de disparition des précurseurs et amène à la formation de tubes courts
- La rencontre et le collage bout à bout des tubes courts selon la fréquence de choc décrite par le couple de paramètres (α, δ) dont la signification sera détaillée par la suite. Les paramètres α et δ sont à déterminer en confrontant les résultats du modèle pour un couple (α, δ) donné avec les données expérimentales AFM et SAXS. Cette seconde étape contrôle la vitesse de croissance des tubes.

L'écriture et la résolution des équations régissant ces deux étapes permettent de calculer la concentration en fonction du temps de différentes classes de tubes de longueur variable. Enfin, connaissant la concentration pour chaque longueur et pour chaque temps intermédiaire, il devient

possible d'extraire une distribution de longueur et de calculer l'intensité diffusée afin de comparer avec les longueurs et intensités mesurées.

4.4.2 Résolution des équations et prise en compte de l'anisotropie

Le processus de croissance des tubes à partir des précurseurs repliés est représenté Figure 19.

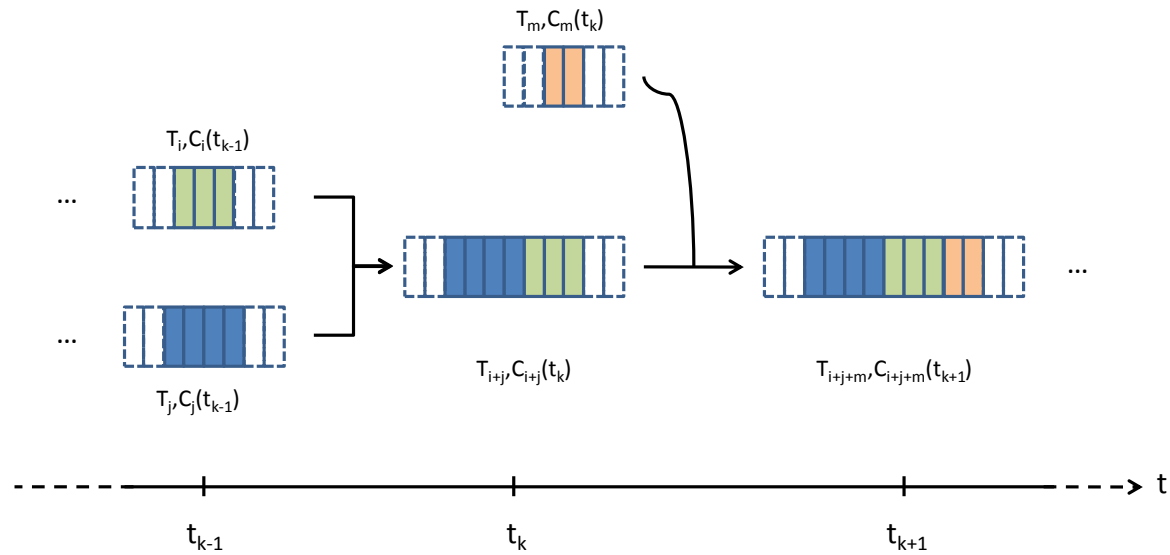


Figure 19 : Principe de calcul de la longueur des tubes et de la concentration de chaque population de longueur en fonction du temps.

La réalisation de la première étape amène à la formation de petits tubes T_1 de même masse dont la concentration C_1 est définie par les constantes de vitesse (k_1, k_2) selon l'équation $C_{\text{prec}}(t) = k_1 t^2 + k_2 t + 1$. Chacun des tubes T_1 est susceptible de rencontrer un autre tube T_1 amenant à la formation d'un tube T_2 de masse double et de concentration C_2 dépendant de la fréquence de chocs des tubes T_1 . De même, T_2 est susceptible de s'associer par la suite avec un tube T_1 (amenant à T_3 de masse $3 \times \text{masse}(T_1)$ et de concentration C_3) ou avec un tube T_2 (amenant à T_4 de masse $4 \times \text{masse}(T_1)$ et de concentration C_4), et ainsi de suite.

Ce processus de croissance peut se rationaliser en résolvant l'équation différentielle couplée (1), donnant accès aux concentrations C_i en nanotubes T_i en fonction du temps.

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \sum_{i,j \text{ tq } i+j=k} \alpha \beta_{ij} C_i(t) C_j(t) - \sum_i \alpha \beta_{ik} C_i(t) C_k(t) \quad (10)$$

Toute la cinétique est contrôlée par β_{ij} qui représente la probabilité que deux particules ont de se rencontrer et par le facteur α qui traduit la probabilité que le collage ait effectivement lieu.

La fréquence de collision entre deux sphères est décrite classiquement par la fréquence de choc brownienne entre deux sphères de rayon r_i et r_j selon l'expression (11)

$$\beta_{ij} = \frac{2kT}{3v} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) (r_i + r_j) \quad (11)$$

Cependant cette fréquence, écrite pour deux sphères, ne tient pas compte de l'anisotropie des tubes. Or pour que deux particules tubulaires se collent, il est nécessaire non seulement qu'elle se rencontrent, mais également qu'elles se présentent dans une configuration alignée. Il faut donc multiplier la fréquence de chocs par un facteur d'alignement des tubes afin d'exprimer la fréquence de collision de deux particules anisotropes. En première approximation dans un milieu dilué, la probabilité P_t que deux tubes soient alignés peut s'exprimer à partir du ratio entre la superficie de la section d'un cylindre et la superficie de la sphère d'exclusion stérique de ce même cylindre, soit :

$$P_t = \frac{2\pi a^2}{4\pi \left(\frac{l}{2}\right)^2} = \frac{2a^2}{l^2} \text{ avec } a \text{ le rayon et } l \text{ la longueur des tubes.} \quad (12)$$

La combinaison des deux équations (11) et (12) avec $a=l_{ij}/2$ amène à l'expression (13) pour la probabilité de collage bout à bout de deux tubes :

$$\beta_{ij}^t = \frac{2a^2}{l_i^2} \frac{2a^2}{l_j^2} \frac{2kT}{3v} \left(\frac{2}{l_i} + \frac{2}{l_j} \right) \left(\frac{l_i}{2} + \frac{l_j}{2} \right) = \frac{8kTa^4}{3v} \frac{(l_i+l_j)^2}{l_i^3 l_j^3} \quad (13)$$

En tenant compte de cette contribution purement géométrique de l'anisotropie, le calcul amène à $\beta \propto L^{-4}$. Mais ce calcul, qui ne tient pas compte de l'effet de l'anisotropie sur la diffusion des tubes en solution, a tendance à surestimer la décroissance de ce paramètre β avec la distance inter-tubes. Gupta et al proposent un ajustement du calcul de β en se basant sur des cinétiques de polymérisation linéaire, amenant à une dépendance de β en $L^{-3\varepsilon+\delta}$, où ε et δ sont ajustés grâce aux données expérimentales comme valant respectivement 0,8 et 1,1 (Gupta, et al., 2001). Ils obtiennent finalement $\beta \propto L^{-3.5}$. De la même manière, la contribution de l'anisotropie à la fréquence de choc des tubes est modifiée dans notre cas selon l'expression (5)

$$\beta_{ij}^t = \frac{8kTa^{4-\delta}}{3v} \frac{(l_i+l_j)^2}{l_i^{3-\delta/2} \times l_j^{3-\delta/2}} \quad (14)$$

Le paramètre δ peut alors varier entre 0 et 4, la valeur 0 correspondant à l'approximation purement géométrique et la valeur 4 correspondant à la fréquence de choc calculée pour des sphères.

Une fois considérée la contribution de l'anisotropie, la résolution de l'équation différentielle (10) est effectuée grâce à la méthode Runge-Kutta afin de calculer les concentrations C_{ip} en protoimogolites et C_i en nanotubes d'imogolites T_i en fonction du temps. Ces résultats sont ensuite confrontés avec des mesures expérimentales d'AFM et de SAXS afin d'ajuster les valeurs des paramètres (α, δ) .

4.4.3 Prédiction de la longueur des tubes

4.4.3.1 Influence des paramètres α et δ

L'ajustement des paramètres α et δ est fait par couple de valeurs : pour un δ donné, la valeur de α est choisie de façon à ajuster la longueur moyenne de la distribution calculée sur la longueur

moyenne des tubes mesurée par AFM. Cette longueur vaut 60nm dans le cas simple-paroi (0,5M) et 21nm dans le cas double-paroi (0,25M).

La Figure 20 montre l'influence des valeurs de (α, δ) sur la distribution de longueur dans le cas simple-paroi.

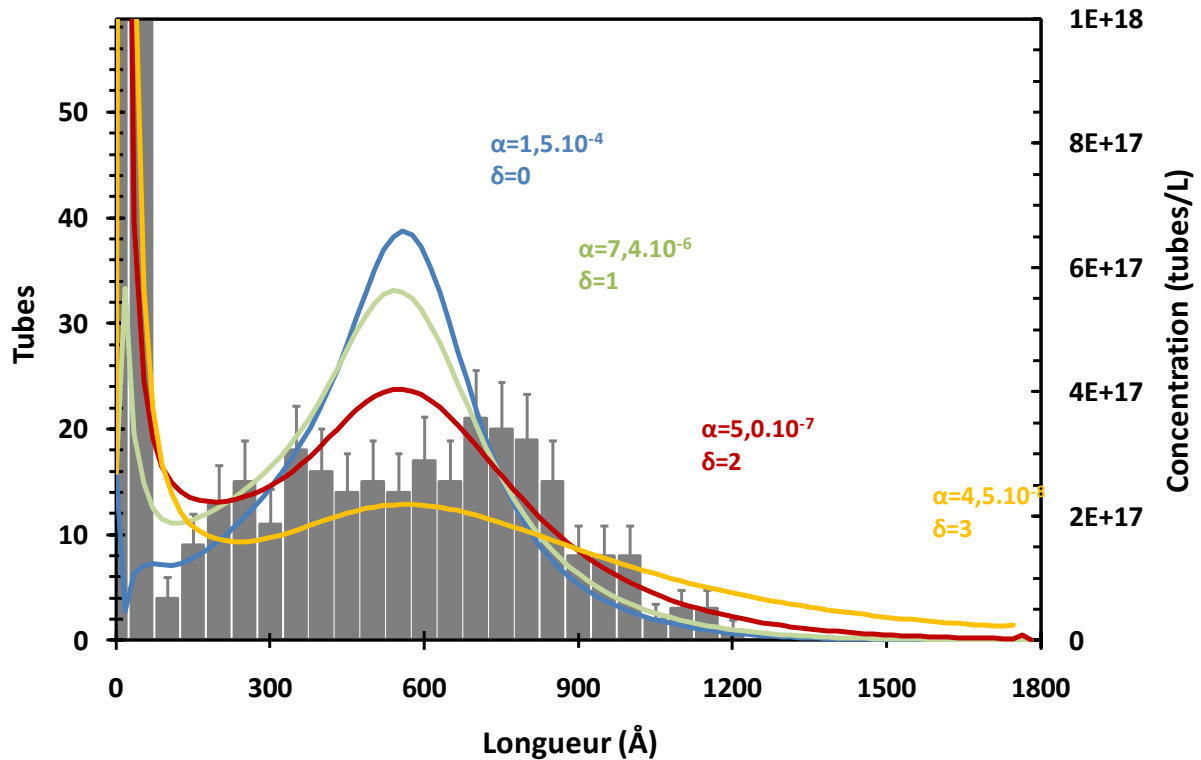


Figure 20 : Effet des paramètres (α, δ) sur la distribution de longueur (cas 0,5M) et comparaison avec la distribution expérimentale extraite des images AFM. L'ajustement de α est fait à δ donné de manière à retrouver la longueur moyenne expérimentale $L_{\text{moy}}=60\text{nm}$ donnée par l'AFM

Pour chaque valeur de δ , il est possible de trouver un α tel que la longueur moyenne soit égale à la longueur expérimentale. Les paramètres α et δ apparaissent comme couplés et influençant de manière comparable la longueur calculée : lorsque α augmente, la fréquence de chocs augmente et la longueur croît plus vite, de même lorsque δ est plus élevé, la longueur finale est plus élevée. Le paramètre de Gupta δ a cependant un effet supplémentaire sur la largeur de la distribution de longueur : on remarque en effet qu'une valeur plus grande de δ amène à un élargissement de la distribution de longueur.

En considérant la largeur de la distribution en plus de sa valeur moyenne, il est finalement possible de déterminer un couple (α, δ) optimal pour ajuster au mieux la distribution expérimentale. Dans notre cas, il s'agit de $(\alpha=5,0.10^{-7}, \delta=2)$, soit une contribution non négligeable de l'anisotropie.

On remarque cependant que la distribution expérimentale n'est pas bien reproduite pas le calcul, en partie au niveau des longueurs intermédiaires. Ceci est lié au fait que le calcul donne une distribution assez piquée alors que la distribution expérimentale est plus plate. Des modifications supplémentaires du calcul de la fréquence des chocs des tubes (prise en compte par exemple d'une fréquence de chocs qui diminue avec la longueur) pourraient être envisagées afin d'améliorer les prévisions du modèle et de peut-être de mieux rendre compte de cette distribution expérimentale.

La même approche est utilisée pour le calcul dans le cas du double-paroi (Figure 21).

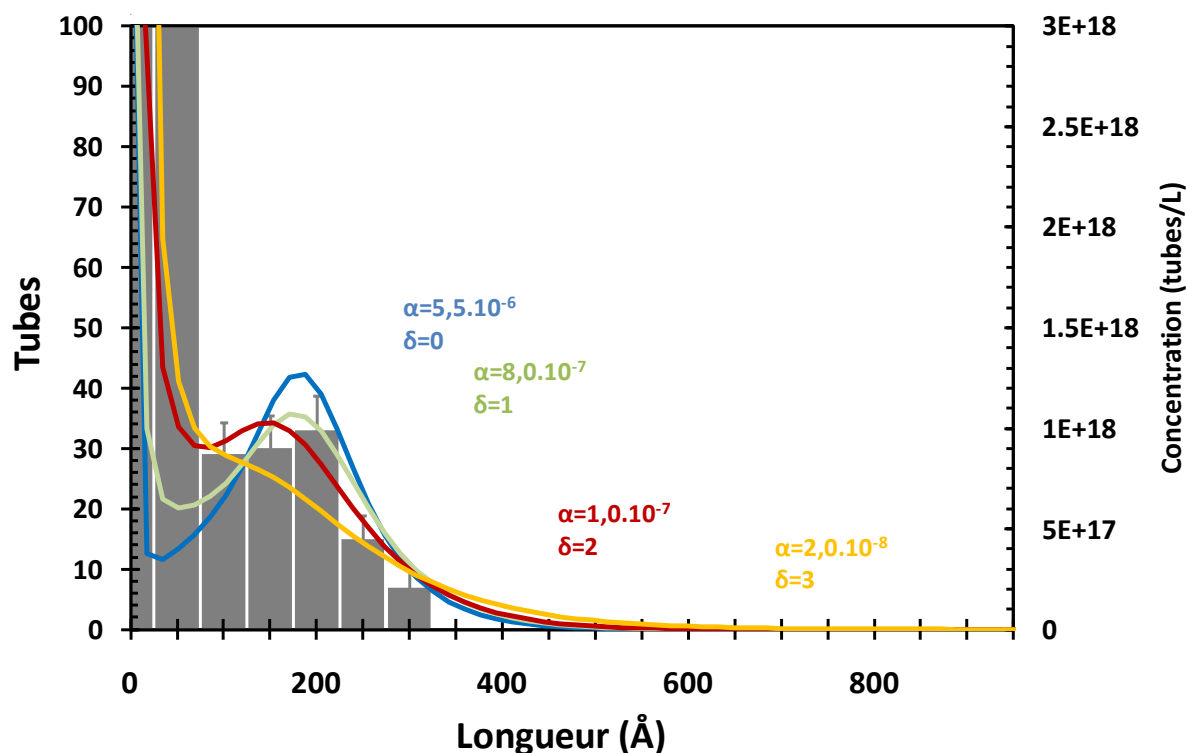


Figure 21 : Effet des paramètres (α, δ) sur la distribution de longueur (cas 0,25M) et comparaison avec la distribution expérimentale extraite des images AFM. L'ajustement de α est fait à δ donné de manière à retrouver la longueur moyenne expérimentale $L_{\text{moy}}=21\text{nm}$ donnée par l'AFM

Dans ce cas, l'influence des couples (α, δ) sur la distribution de longueur est moins marquée. En effet, bien que la longueur finale soit toujours dépendante des valeurs de (α, δ) et l'élargissement de la distribution de la valeur de δ , il est plus difficile de trouver un couple de valeurs optimal en raison de la faible largeur de la distribution expérimentale. Les deux valeurs $\delta=1$ et $\delta=2$ semblent convenir, la valeur $\delta=2$ est choisie de manière à rester cohérent avec le cas simple-paroi. En effet, les tubes ayant une anisotropie proche dans les deux cas, la contribution de celle-ci à la fréquence de chocs des tubes ne doit pas varier d'un cas à l'autre.

Finalement, les paramètres optimaux sont pour le double-paroi ($\alpha=1,0 \cdot 10^{-7}, \delta=2$). La probabilité d'avoir des chocs efficaces est donc plus faible dans le cas double-paroi que dans le cas simple-paroi. Ceci peut se comprendre dans la mesure où pour avoir un choc efficace, il faut non seulement que deux morceaux de tube se présentent face à face selon le même axe, mais il faut en plus que les deux

sections qui se rencontrent soient complémentaires du point de vue de la structure (même rayon interne, même rayon externe, etc.). Dans le cas double-paroi, cette condition est plus restrictive que dans le cas simple paroi de par la complexité plus grande de la structure, il en résulte une probabilité α plus faible.

L'ajustement des couples de paramètre (α, δ) permet de mieux appréhender le mécanisme de croissance des tubes et de prévoir les longueurs finales obtenues selon la structure des tubes (SW ou DW).

4.4.3.2 Evolution de la distribution de longueur en fonction du temps

Le modèle de croissance permet de calculer les distributions de longueur en fonction du temps (Figure 22). Nous n'avons cependant pas les mesures en fonction du temps qui permettent de comparer ces résultats.

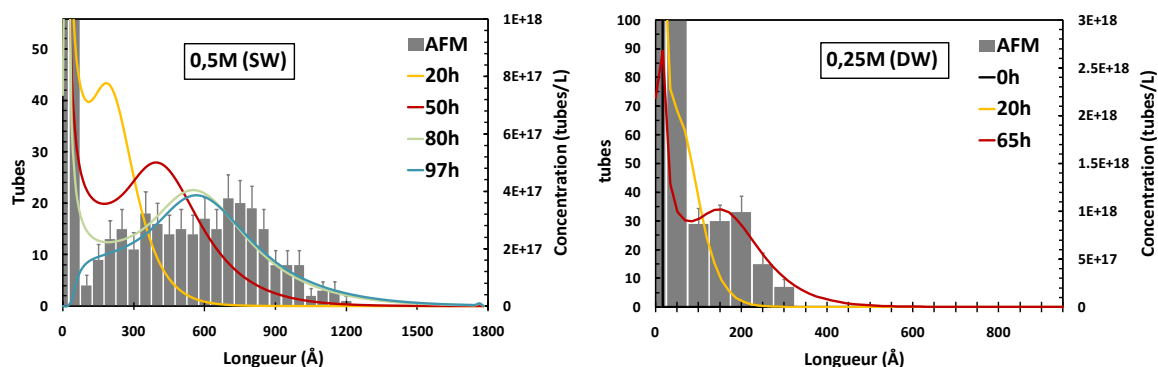


Figure 22 : Distribution de longueur en fonction du temps dans le cas 0,5M et 0,25M. Les temps finaux de croissance donnés par la SAXS sont $t=80h$ pour le SW et $t=65h$ pour le DW.

Dans les deux cas, on observe bien la disparition au cours du temps des petits tubes au profit de la croissance de tubes plus longs jusqu'à une distribution de longueur finale comparable avec la distribution expérimentale. En l'absence de données expérimentales, il est cependant difficile de vérifier ces prévisions.

Pour le simple-paroi, le temps de fin croissance déterminé en SAXS est de 80h. Or, si l'on poursuit la croissance au-delà de ce temps (courbe $t=97h$), on remarque que la concentration en petits tubes continue de diminuer jusqu'à la disparition totale de ces populations. Il n'y a plus de précurseur en solution au-delà de $t=82h$, temps pour lequel $C_p(t)=0$, donc l'apparition des petits tubes est stoppée. Les tubes déjà existants sont malgré tout toujours susceptibles de subir des chocs, et la croissance de ces tubes n'est par conséquent pas stoppée. Elle semble cependant fortement ralentie. L'étude de la croissance des tubes au-delà du temps de fin de synthèse sera détaillée à la fin de ce chapitre.

4.4.3.3 Etude du cas dissolution

L'étude de la cinétique de croissance dans l'hypothèse d'un mécanisme par redissolution des petits tubes suivie d'une reprécipitation en bout de tubes plus longs déjà existants est faite à partir du même modèle, mais en ne considérant comme potentiellement efficace que les chocs mettant en jeu au moins un tube T1. Toutes les probabilités de choc ne remplissant pas ce critère sont fixées comme égales à 0 et la croissance n'est possible que par le collage de tubes élémentaires T1 au bout de tubes formés lors des étapes précédentes. L'équation (11) donnant la concentration en fonction du temps est alors simplifiée en (11') :

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \alpha\beta_{1,k-1}C_1(t)C_{k-1}(t) - \alpha\beta_{1,k}C_1(t)C_k(t) \quad (11')$$

Cette hypothèse modifie fortement l'allure de la distribution de longueur à l'état final (Figure 23).

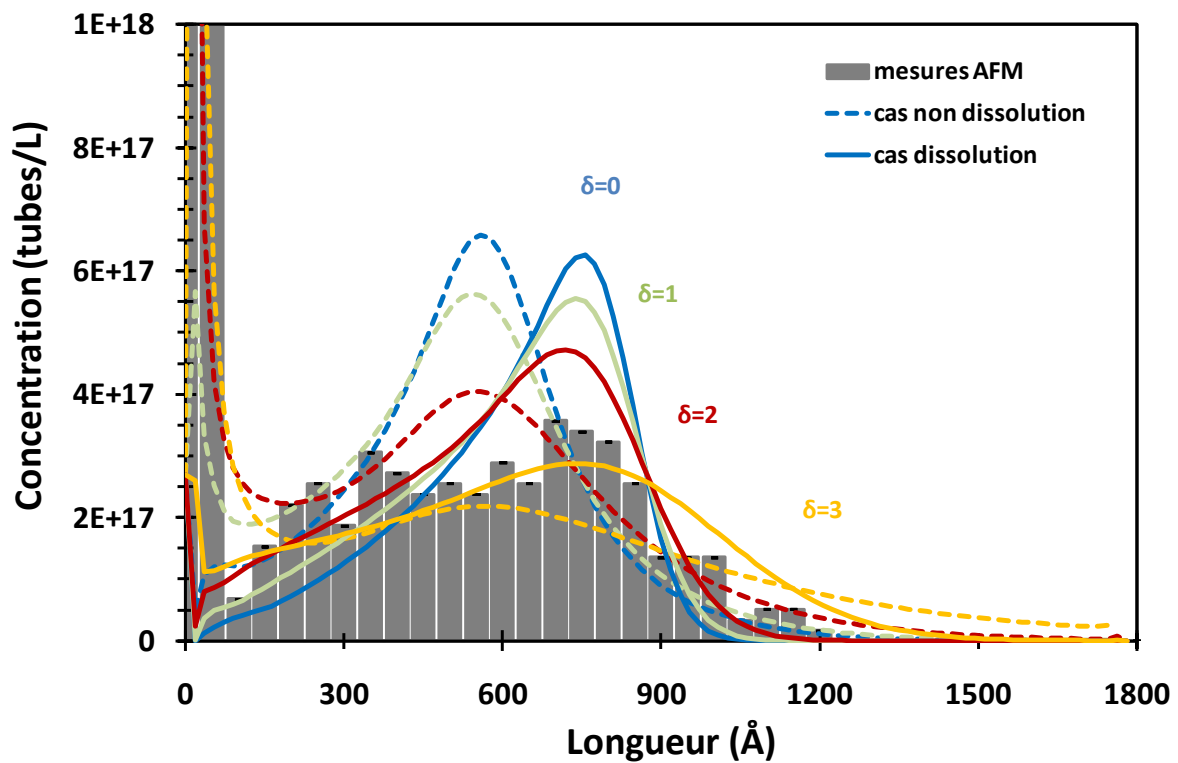


Figure 23 : Effet des paramètres (α, δ) sur la distribution de longueur dans le cas d'une croissance par dissolution-reprécipitation (cas 0,5M). L'ajustement des couples (α, δ) est fait comme précédemment.

En pointillés sont représentées les courbes issues du calcul dans le cas non dissolution (paragraphe précédent), pour comparaison avec les distributions issues du calcul dans le cas dissolution en traits pleins. Les valeurs de α ont dû être réajustées afin de retrouver la longueur moyenne expérimentale (Tableau 3).

Tableau 3 : Ajustement du paramètre α dans le cas non dissolution et le cas dissolution

	Cas « non dissolution »	Cas « dissolution »
$\delta=0$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$\delta=1$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$\delta=2$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$\delta=3$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

L'ajustement de la longueur moyenne sur la longueur moyenne expérimentale demande d'augmenter fortement le paramètre α . La probabilité que les chocs soient efficaces serait donc beaucoup plus élevée dans le cas dissolution. Ceci peut s'expliquer en se référant au schéma de croissance : dans le cas dissolution, les tubes ne peuvent croître qu'avec le collage d'un tube élémentaire T_1 . La longueur ne peut donc augmenter au mieux que d'un incrément à chaque collage. Dans le cas non dissolution, tous les collages sont permis, et la longueur peut augmenter de plusieurs incréments en un seul choc efficace, elle augmente donc plus vite au cours du temps. Or, les deux cas sont ajustés sur la même longueur finale de tubes. Par conséquent, dans le cas où l'augmentation possible de la longueur est plus lente (cas dissolution), ceci est compensé par une fréquence de chocs efficaces plus élevée afin de retrouver la même longueur moyenne finale : il y a plus de collages mais de tubes plus petits, ce qui en moyenne revient au même que moins de collages mais de tubes plus grands.

Les nouvelles distributions de longueur sont par ailleurs fortement dissymétriques avec une forte proportion de petits tubes en présence des tubes majoritairement longs, ce qui n'est pas du tout retrouvée expérimentalement, où les longueurs intermédiaires (entre 20 et 90 nm) sont équitablement représentées.

L'hypothèse d'une croissance par redissolution des tubes plus courts au profit du mûrissement des tubes plus longs est donc à écarter. Le mécanisme réel de croissance est probablement un mélange des deux modes de croissance (collage et dissolution-reprécipitation), mais avec une contribution prépondérante du mécanisme de collage bout-à-bout pour la cinétique globale. Le schéma de dissolution-reprécipitation a malgré tout un rôle à jouer, car au sein de la solution de précurseurs composée d'un mélange de fragments de tubes différents, la probabilité de rencontrer un autre morceau qui soit parfaitement complémentaire est très faible et il est donc possible que le collage ne soit initialement pas parfait, et que les défauts soient compensés par la suite par des dissolutions ou des précipitations locales. De plus, dans une hypothèse de pur collage, on ne comprend pas pourquoi dans 100% des cas de formation de tubes double-paroi, les tubes internes et externes ont exactement la même longueur, observation qui semble être plutôt liée à une stabilité énergétique de la structure finale. Mais dans l'hypothèse d'un mélange de ces deux modes de croissance, notre étude montre que le mécanisme de collage est celui qui régit la cinétique globale.

4.4.4 Prédiction de l'intensité diffusée en fonction du temps

Il est possible de calculer l'intensité diffusée aux différents temps de croissance en considérant l'ensemble des tubes de la distribution de longueur ainsi que la quantité de proto-imogolites restant

en solution au temps t . L'intensité calculée de cette manière est ensuite comparée à l'intensité mesurée pour l'état initial ($t=0h$), l'état final ($t=80h$ pour le SW et $t=65h$ pour le DW) et quelques temps intermédiaires de croissance (Figure 24).

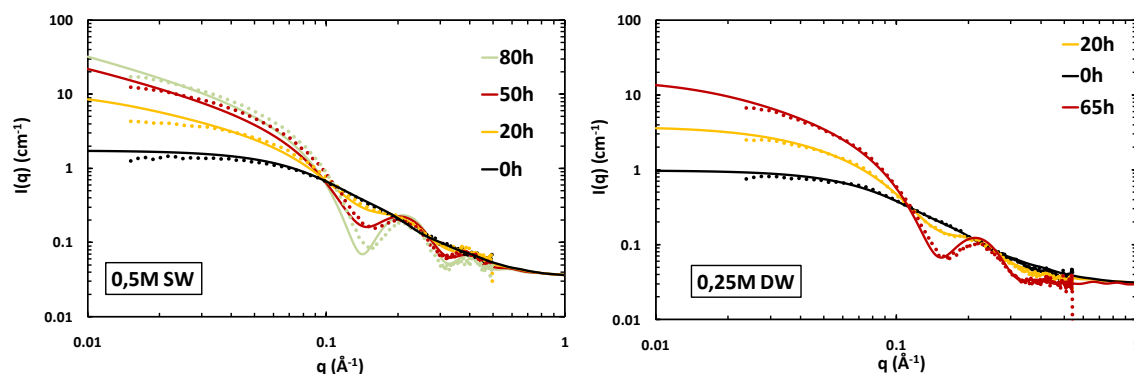


Figure 24 : Courbes de diffusion expérimentales (points) et calculées (traits pleins) pour quelques temps intermédiaires des cinétiques simple-paroi et double-paroi.

On remarque que le calage des oscillations est correct. Les oscillations ayant été préalablement ajustées pour calculer les constantes k_1 et k_2 , cela montre que l'apport d'une distribution de longueur au lieu de la considération d'une longueur moyenne, comme c'était le cas pour le calage initial des données expérimentales, n'a pas d'influence sur les oscillations. C'est essentiellement la proportion relative en précurseurs et en tubes qui contrôle la forme et la position des oscillations. Ceci est cohérent avec le fait que la position et la forme des oscillations est majoritairement contrôlée par le rayon des tubes et que leur longueur n'a que peu d'influence à ce niveau-là.

La partie à petit q des courbes expérimentales est en revanche moins bien ajustée, particulièrement dans le cas du simple-paroi à $t=20h$. En effet, la valeur de l'intensité pour $q \rightarrow 0$ est dépendante de la longueur des tubes, de la distribution de longueur et des interactions entre les tubes. Or, d'une part les interactions entre tubes ne sont pas considérées dans notre calcul, et d'autre part en l'absence de données expérimentales appropriées, les distributions de longueur prédites par le modèle aux temps intermédiaires n'ont pas pu être vérifiées. Il est donc possible que ces distributions ne soient pas correctement prédites.

Dans l'ensemble, le modèle permet cependant de reproduire l'intensité diffusée en fonction du temps.

4.5 Cinétique à long terme et vieillissement

4.5.1 Objectifs et principe de l'étude

La question de l'évolution des nanotubes d'imogolite à très long terme se pose naturellement pour le développement d'applications. Il est en effet primordial de savoir si la structure des tubes est modifiée au cours du temps, et quels paramètres peuvent influencer l'éventuelle évolution de cette

structure. Par ailleurs, cela permet de rationaliser les intervalles de temps entre la synthèse des nanotubes et leur caractérisation, intervalles de temps d'autant plus importants dans le cas d'une synthèse qui peut prendre plusieurs semaines.

Quelques premières observations fournissent des pistes de réponse quant à cette question d'évolution des structures à très long terme. Visuellement, la majorité des solutions de nanotubes ne semblent pas évoluer dans le temps. L'observation par cryo-MET d'une même dispersion de nanotubes en fin de croissance et 6 mois plus tard confirme cette impression (Figure 25).

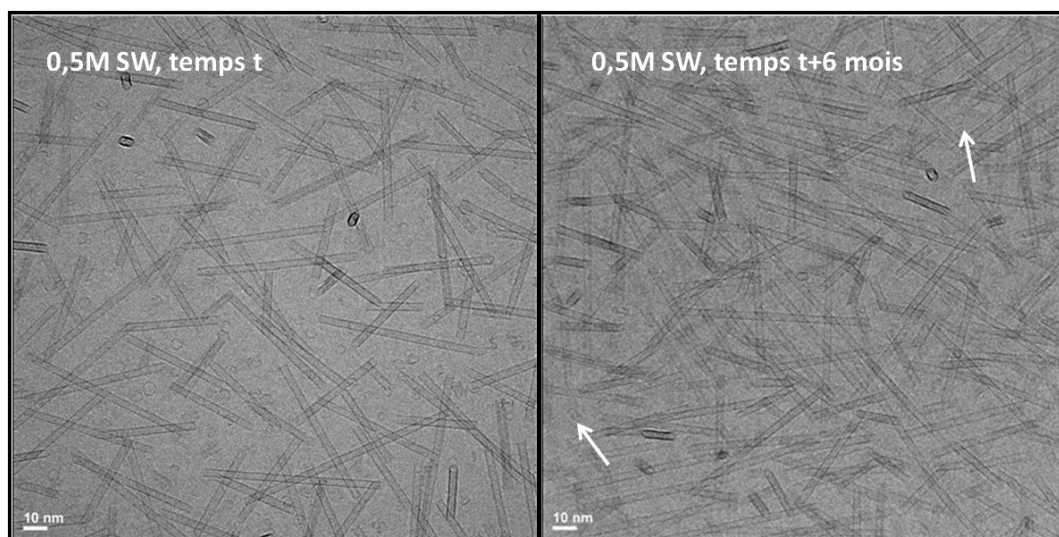


Figure 25 : Clichés cryo-MET de la même solution de nanotubes simple-paroi juste après la synthèse (à gauche) et six mois plus tard (à droite)

Au bout de 6 mois à température ambiante sans traitement particulier, les tubes sont toujours majoritairement simple-paroi avec la présence en quantité minoritaire de double-paroi et d'allophanes (indiqués par les flèches). On n'observe aucune structure endommagée. Ces images cryo-MET semblent bien indiquer l'absence d'évolution de la structure des tubes à température ambiante.

Le cryo-MET ne permet cependant pas de conclure quant à une éventuelle variation de longueur dans le temps. Par ailleurs, dans certains cas isolés, les solutions deviennent plus visqueuses jusqu'à parfois former un gel. Cette formation d'un gel, couplée à une faible biréfringence, indique l'organisation probable des nanotubes, tendance à l'organisation qui sera détaillée dans le chapitre 6.

4.5.2 Suivi du vieillissement par SAXS et AFM

4.5.2.1 Variation de la longueur

Dans le cadre du suivi de la croissance à long terme, le vieillissement de nanotubes d'imogolites simple-paroi et double-paroi à deux températures a été suivi par AFM et SAXS. Pour cela, deux

solutions ont été préparées à 0.5M dans les conditions SW ($R=1.5$) et DW ($R=2.5$), puis en fin de croissance ont été laissées à vieillir pour moitié de volume à température ambiante (20°C) et pour l'autre moitié de volume à l'étuve (90°C). L'évolution des nanotubes est suivie régulièrement par SAXS et AFM sans dialyse préalable (Figure 26).

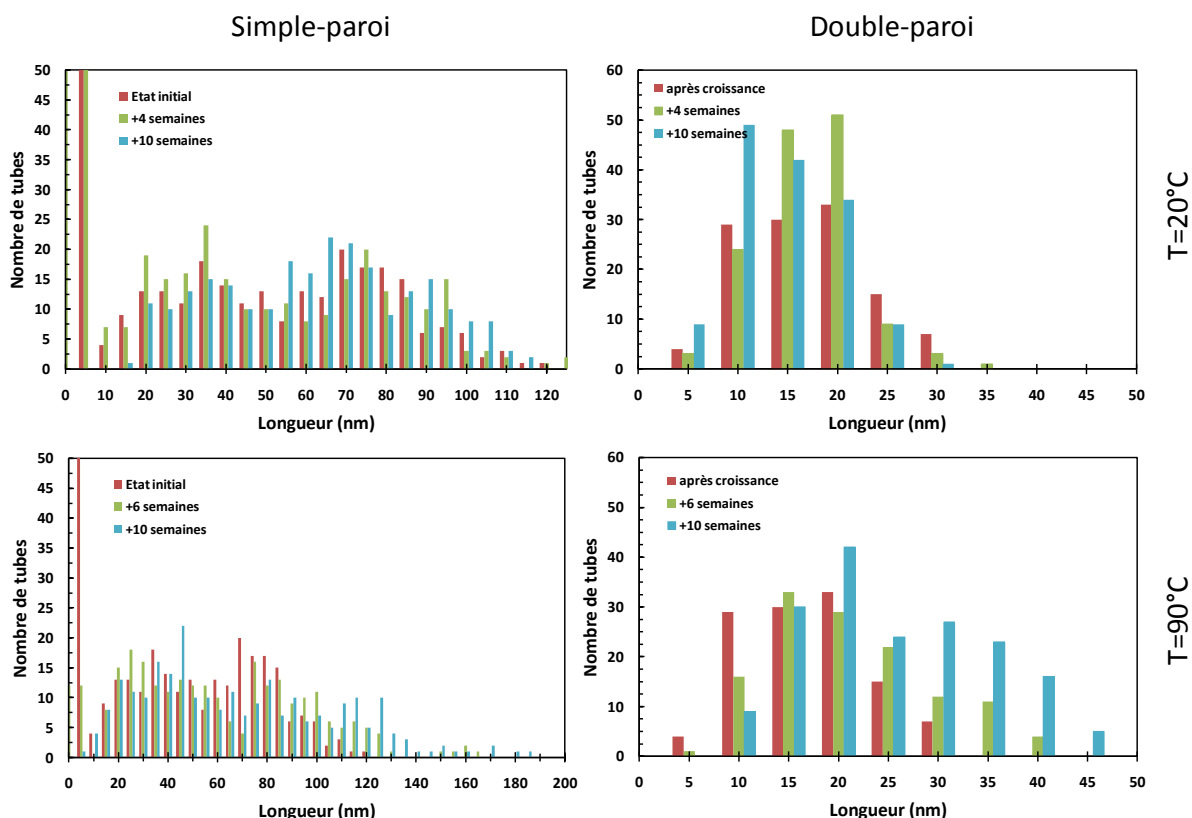


Figure 26 : Suivi AFM de la distribution de longueur lors du vieillissement d'imogolites 0.5M simple et double-paroi, pour deux températures $T=20^{\circ}\text{C}$ et $T=90^{\circ}\text{C}$.

Dans le cas d'un vieillissement à température 20°C , la distribution de longueur des tubes évolue peu avec le temps, pour les simple-paroi comme pour les double-paroi. En effet, même au bout de 10 semaines, on ne constate pas l'apparition notable de tubes particulièrement longs ni la disparition des tubes les plus courts. De même, la forme de la distribution évolue peu et garde même son aspect bimodal observé dans le cas simple-paroi.

Le cas de la température $T=90^{\circ}\text{C}$ est différent. Sur les deux types de structures SW et DW, on note la disparition des tubes très courts et l'augmentation du nombre et de la longueur des tubes les plus longs. Avec le temps, la distribution de longueur s'élargit donc et se décale vers les plus grandes longueurs. Ainsi, au bout de 10 semaines, les tubes SW peuvent mesurer jusqu'à 200nm de long et on commence à observer des tubes DW plus longs que 40nm alors qu'en fin de croissance ils dépassent rarement 20 à 25nm. La croissance des tubes se poursuit donc au-delà des temps de synthèse définis par la SAXS, et ce bien qu'il n'y ait plus de précurseurs pour alimenter.

Cette poursuite de croissance est cohérente avec le modèle proposé préalablement : même lorsque l'alimentation en proto-imogolites cesse, les tubes existants sont toujours susceptibles de se rencontrer et de se coller pour former des tubes toujours plus longs. Ce mécanisme est ralenti à terme par des effets d'encombrement et de diffusion, ce qui explique que la poursuite de la croissance s'observe à 90°C et non à 20°C, température pour laquelle la probabilité pour les tubes d'avoir des chocs efficaces est sans doute plus faible. Il est ainsi probable qu'en continuant ces observations pendant plusieurs mois, on observerait une poursuite de la croissance des tubes également pour 20°C.

4.5.2.2 Variation du diamètre et de la concentration

L'effet du vieillissement sur le diamètre et la concentration des tubes est obtenu par AFM et SAXS (Figure 27).

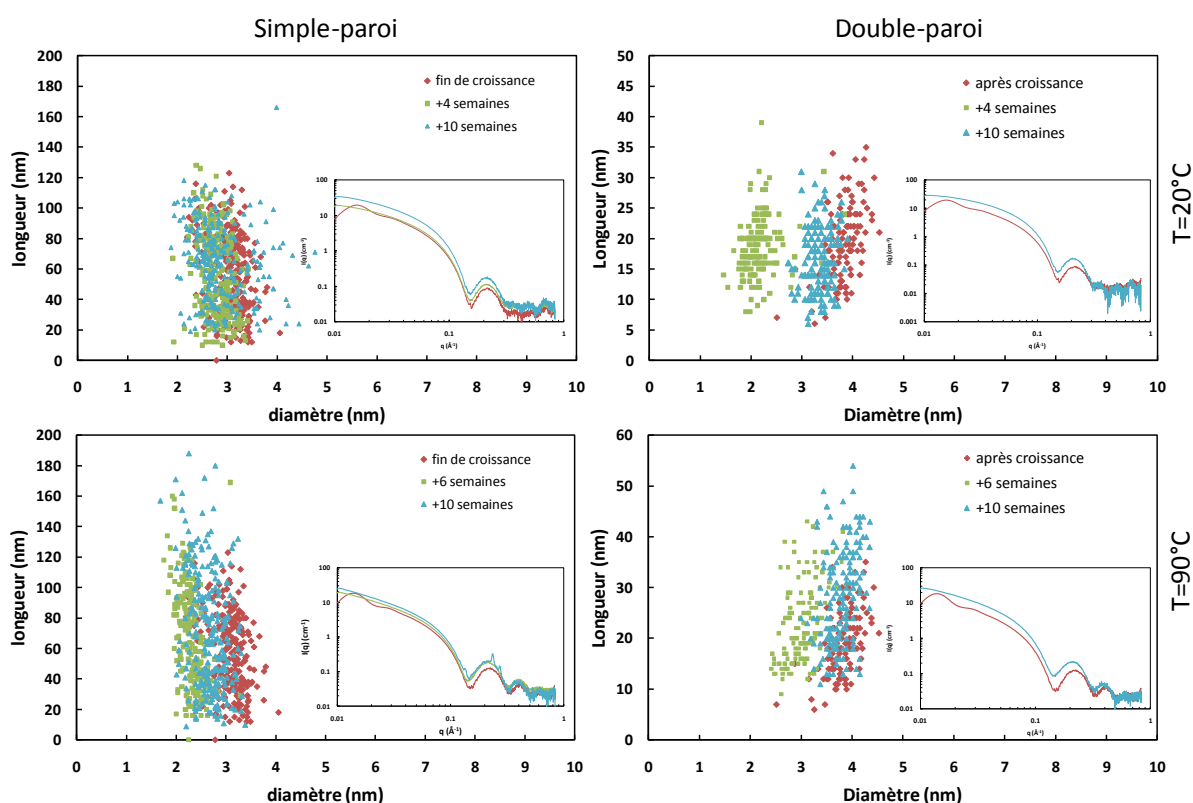


Figure 27 : Suivi par SAXS et AFM du vieillissement d'imogolites 0.5M simple et double-paroi, pour deux températures T=20°C et T=90°C. Pour chaque temps sont donnés les dimensions extraites de l'AFM et l'intensité diffusée. Les diagrammes SAXS pour t=fin de croissance ont été acquis après dialyse des solutions, d'où la présence du pic d'interaction à petit q.

Les représentations longueur=f(diamètre) en fonction du temps semblent indiquer une variation du diamètre des tubes avec le temps, variation cependant non monotone : par exemple dans le cas SW/90°C, le diamètre le plus petit est observé au temps t+6 semaines, puis pour t+10 semaines le diamètre augmente légèrement, mais tout en restant inférieur au diamètre mesuré en fin de

croissance au temps t . La diffusion, par la position des minimas des oscillations, donne également des indications sur ces variations de diamètre. On observe ainsi que ces minimas ne varient pas avec le temps, indiquant une non-évolution du diamètre des tubes. SAXS et AFM amènent à deux conclusions contradictoires, mais étant données les précédentes observations sur les mesures de diamètre des tubes par AFM, les résultats donnés par la diffusion sont plus fiables que ceux donnés par l'AFM. Le diamètre des tubes n'évolue donc pas avec le temps, et ce quelle que soit la température et la structure.

Les courbes de diffusion montrent également une augmentation systématique de l'intensité diffusée avec le temps, intensité liée à la concentration en éléments diffusants en solution. Le calcul de l'invariant expérimental confirme cette augmentation (Tableau 4). Ceci pourrait indiquer une augmentation de la concentration en tubes en solution avec le temps, la nucléation des tubes se poursuivant lors du vieillissement des suspensions d'imogolites avec une vitesse dépendant de la température. Ceci n'est cependant possible que tant qu'il reste en solution des précurseurs pour alimenter cette nucléation. Dans le cas du SW, il n'y a quasiment plus de petites particules dès $t+4$ semaines, la valeur de l'invariant devrait donc rester stable entre $t+4$ semaines et $t+10$ semaines. Or on observe que cet invariant est plus que doublé pendant cette période. Il y a donc une autre origine à cette augmentation de l'invariant.

Tableau 4 : Invariants expérimentaux calculés en m^{-4} pour les courbes SAXS des solutions vieilles.

	Simple-paroi		Double-paroi	
20°C	t	$6,20.10^{29}$	t	$5,40.10^{29}$
	t+10 semaines	$10,8.10^{29}$	t+10 semaines	$7,95.10^{29}$
90°C	t	$6,20.10^{29}$	t	$5,40.10^{29}$
	t+4 semaines	$7,72.10^{29}$	t+4 semaines	$6,33.10^{29}$
	t+10 semaines	$14,9.10^{29}$	t+10 semaines	$12,6.10^{29}$

Une variation dans la valeur de l'invariant peut également provenir d'une modification de la valeur de $\Delta\rho$. Les protoimogolites ont une structure lacunaire (voir 4.2.2) et il est possible que le collage des tubes amène également à la formation localement de défauts ponctuels (voir 4.4.4). Une consolidation de ces défauts amènerait à une augmentation du nombre d'atomes par couche et donc à une augmentation de la densité électronique, ce qui se traduit sur les diagrammes SAXS par une augmentation de l'invariant. Cet accroissement de l'invariant au cours du temps peut donc indiquer un phénomène de murissement des tubes permettant de consolider leur structure locale.

Dans le cas particulier des simple-paroi à 90°C, les courbes SAXS présentent au bout de 10 semaines des pics d'interaction aux angles moyens, accompagnés d'une coloration blanche de la solution d'imogolites. Ces pics indiquent que les nanotubes commencent à s'aligner et à former des fagots, alignement spontané qui peut être dû à l'allongement des tubes ou à une augmentation de la concentration suite à l'évaporation d'une partie de l'eau lors de l'ouverture du réacteur pour les

différents prélèvements. L'étude de la tendance des nanotubes d'imogolites à s'aligner est expliquée dans le chapitre 6 et ne sera par conséquent pas détaillée ici.

Le vieillissement des solutions d'imogolites présente donc trois effets majeurs :

- Une augmentation de la longueur d'autant plus importante à température élevée.
- Aucune évolution sur le diamètre des tubes. La structure des tubes n'est pas endommagée avec le temps.
- Une consolidation de la structure des tubes, au sein desquelles les lacunes sont comblées petit à petit.

4.6 Conclusions

Les différentes études faites par le passé pour expliciter le schéma de croissance des nanotubes d'imogolite ont amené à des résultats qui semblaient contradictoires, tant au point de vue de la structure des précurseurs que du mode de croissance en lui-même. La mise en évidence de deux types de structures tubulaires et l'accès à une microscopie de résolution plus élevée nous ont permis d'envisager ce mode de croissance sous un nouvel angle.

Tout d'abord, les proto-imogolites ont été pour la première fois observées, et le doute sur leur structure a été levé : il s'agit de fragments de tubes de 2 à 3 nm de dimension caractéristique, dont la structure est proche de celle du tube final mais avec une courbure qui peut différer selon la quantité de groupements germanates adsorbés.

Ensuite, un modèle de croissance mettant en jeu le repliement des proto-imogolites en petits tubes, suivi du collage bout à bout de ces petits tubes pour former un tube plus grand, a été développé. La résolution des équations mises en jeu permet de prédire la concentration en tubes en fonction du temps pour 200 différentes longueurs, concentrations dont on peut déduire la distribution de longueur et l'intensité diffusée en fonction du temps. Les prédictions de ce modèle ont été confrontées à des mesures expérimentales de SAXS et d'AFM, révélant que les longueurs et les intensités sont correctement prédites en fonction du temps, de la concentration et de la température de synthèse. On retrouve ainsi que les tubes double-paroi sont nettement plus courts que les tubes simple-paroi, de par une probabilité de chocs efficaces entre les tubes plus faible. Ce modèle met également en avant la prépondérance des effets de diffusion et chocs sur les effets de dissolution/nucléation dans la cinétique de croissance. Il ne rend en revanche pas tout à fait compte de la forme de la distribution de longueur dans le cas de grandes polydispersités, particulièrement rencontrées pour les tubes simple-paroi.

Enfin, le vieillissement des tubes d'imogolite a été étudié à température ambiante et à la température de croissance 90°C. Cette étude montre que la croissance se poursuit après la fin de la synthèse, avec une vitesse qui dépend de la température : dans notre cas où l'échelle de temps est de quelques mois, cette poursuite de croissance est visible à 90°C mais pas à 20°C. La nucléation des tubes se poursuit également tant qu'il reste des précurseurs en solution, et la structure semble

également se consolider localement. Ces résultats sur la distribution de longueur et la concentration rejoignent ceux de Yang et Wang et constituent des arguments supplémentaires en faveur du mécanisme de croissance par collage bout à bout.

L'utilisation de techniques de caractérisation *in situ* devrait permettre à l'avenir de comprendre encore mieux ce mécanisme, en particulier le mode de formation des tubes double-paroi. Nous avons en effet étudié les deux cas simple-paroi et double-paroi par le même modèle de croissance, mais actuellement rien n'explique pourquoi, en partant d'une même structure de précurseurs, les tubes finaux ont dans certains cas une structure simple-paroi et dans d'autres une structure double-paroi. D'autant que nous avons montré précédemment que les double-paroi sont formés a priori dès le début avec cette structure et ne résultent pas de l'emboîtement de deux tubes simple-paroi. Le suivi par microscopie haute résolution (de type cryo-MET) de la formation des tubes à partir des protoimogolites, c'est-à-dire sur les tout premiers temps de la croissance, pourrait donner accès au mécanisme exact de formation dans les deux cas simple et double-paroi. D'autres techniques telles que la calorimétrie pourraient apporter des indications supplémentaires sur le mécanisme, en mettant par exemple en évidence la formation de liaisons covalentes (réactions endothermiques).

Les observations en microscopie de proto-imogolites semblent montrer une tendance des structures à s'empiler les une avec les autres, empilement plus ou moins fort selon les interactions mises en jeu entre ces différents fragments. On peut ainsi imaginer que ces empilements sont permis par l'établissement de liaisons hydrogènes ou d'interactions électrostatiques entre les fragments, et que dans certains cas ces interactions sont suffisamment fortes pour maintenir l'empilement de deux fragments lors de l'étape de repliement, amenant à la formation d'une structure type double-paroi. Le cas simple-paroi correspondrait alors au cas contraire où les forces qui maintiennent l'empilement ne sont pas assez importantes pour que cette structure soit conservée lors du repliement. Ceci sera détaillé dans le chapitre 5.

Si le mécanisme de croissance semble mieux compris aujourd'hui, il reste donc des points à préciser dans la formation de la structure tubulaire. Pour cela, il faudrait avoir recours à l'utilisation de techniques expérimentales permettant l'observation et une caractérisation plus fine des premiers temps de la croissance.

4.7 Bibliographie

Farmer V. C., Fraser A. R. et Tait J. M. Synthesis Of Imogolite - Tubular Aluminum Silicate Polymer [Revue] // Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications. - [s.l.] : Royal Soc Chemistry, 1977. - pp. 462-463.

Gupta J. S., Agge A. et Khakhar D. V. Polymerization kinetics of rodlike molecules under quiescent conditions [Revue] // Aiche Journal. - [s.l.] : Amer Inst Chemical Engineers, 2001. - Vol. 47. - pp. 177-186.

Levard C. [et al.] Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-Like Aluminogermanate Nanotubes [Revue] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2010. - Vol. 22. - pp. 2466-2473.

Mukherjee S., Bartlow V. A. et Nair S. Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions [Revue] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2005. - Vol. 17. - pp. 4900-4909.

Mukherjee S., Kim K. et Nair S. Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles [Revue] // Journal Of The American Chemical Society. - 2007. - Vol. 129. - pp. 6820-6826.

Thill A. [et al.] Flocc restructuring during aggregation: Experimental evidence and numerical simulation [Revue] // Journal Of Colloid And Interface Science. - [s.l.] : Academic Press Inc, 2001. - Vol. 243. - pp. 171-182.

Wilson M. A., H. G. S. et Taylor R. C. Tetrahedral rehydration during imogolite formation [Revue] // Journal Of Non-Crystalline Solids. - [s.l.] : Elsevier Science Bv, 2001. - Vol. 296. - pp. 172-181.

Yang H. X., Wang C. et Su Z. H. Growth mechanism. of synthetic imogolite nanotubes [Revue] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2008. - Vol. 20. - pp. 4484-4488.

Chapitre 5

Contrôle physico-chimique de la structure des tubes

Table des matières

5.1	Introduction.....	153
5.2	Charge des tubes de Ge-imogolite	153
5.2.1	Mesure du point de charge nulle	153
5.2.2	Modèle MUSIC appliqué aux imogolites	155
5.3	Interactions électrostatiques entre les plans d'imogolite.....	158
5.3.1	Etat initial, état final	158
5.3.2	Calcul des énergies au sein des structures imogolites	158
5.3.2.1	Energie de courbure et interaction électrostatique.....	158
5.3.2.2	Application au cas des protoimogolites	160
5.3.3	Croissance de précurseurs dialysés	165
5.4	Contrôle physico-chimique de la structure	167
5.4.1	Effet du pH sur la structure	167
5.4.1.1	Titration du milieu réactionnel	167
5.4.1.2	Structure des phases tubulaires	169
5.4.1.3	Structure des phases non tubulaires.....	170
5.4.2	Tubes simple-paroi et double-paroi en concentration variable.....	173
5.4.3	Etude de la transition simple-paroi / double-paroi.....	175
5.5	Conclusions.....	178
5.6	Bibliographie.....	179

5.1 Introduction

Beaucoup de caractérisations des nanotubes d'imogolite se font à l'état solide, après lyophilisation des solutions de nanoparticules dispersées. La synthèse a cependant lieu en milieu aqueux, milieu dans lequel les tubes sont susceptibles d'interagir par l'établissement de forces de type électrostatiques, ou encore de liaisons hydrogène. La seule étude (théorique et expérimentale) à ce jour effectuée dans le but de comprendre la formation d'imogolites ou d'allophanes selon les conditions de synthèse explique que la direction dans laquelle le feuillet de gibbsite se courbe est contrôlée par des liaisons hydrogène s'établissant au sein des protoimogolites (Abidin, et al., 2007). Par ailleurs, deux indices laissent à penser que des interactions électrostatiques s'établissent au sein du milieu réactionnel : d'une part il a été évoqué à plusieurs reprises que les contre-ions présents dans la solution pouvaient influencer la croissance et la structure des tubes (Farmer 1978, Bac 2009), d'autre part on remarque sur les clichés de microscopie des protoimogolites que les précurseurs SW comme DW ont tendance à s'empiler, ce qui pourrait par la suite modifier leur comportement lors de la croissance.

L'étude des forces électrostatiques commence par la détermination de la charge des tubes d'imogolite, inconnue à ce jour pour les Ge-imogolites. Dans la littérature, seul Gustafsson a analysé via une adaptation du modèle MUSIC (MULTi Site Complexation) (Hiemstra, et al., 1989) la charge des différentes parois des tubes de Si-imogolite (Gustafsson, 2001). Nous commencerons donc par analyser la charge des tubes de Ge-imogolite, par une approche expérimentale (mesure du point isoélectrique) et théorique (utilisation du modèle MUSIC). Une fois cette charge déterminée, il nous sera possible d'analyser les forces électrostatiques susceptibles de s'établir au sein du milieu réactionnel de la synthèse des nanotubes de Ge-imogolite et de voir comment elles peuvent influencer la formation d'une structure de type simple-paroi ou double-paroi.

Le dernier objectif de ce chapitre sera de déterminer comment contrôler expérimentalement la formation de tubes simple-paroi ou double-paroi. La maîtrise de la structure des tubes est en effet indispensable, que ce soit dans l'optique du développement d'applications, ou encore pour de futures études sur ces nanotubes, pour lesquelles il sera utile de connaître les dimensions et les propriétés des tubes synthétisés, caractéristiques pouvant différer entre une structure SW ou DW.

5.2 Charge des tubes de Ge-imogolite

5.2.1 Mesure du point de charge nulle

Afin d'évaluer l'état de charge des tubes d'imogolite, la mesure du point de charge nulle (PCN) des différentes particules (tubes SW, tubes DW, proto-imogolites et allophanes) a été effectuée par zetamétrie. Pour cela, l'évolution du potentiel zeta en fonction du pH a été suivie au moyen d'un titrateur dans les solutions suivantes :

- Allophanes obtenus par croissance des réactifs à 0.5M avec $R=0.5$
- Précurseurs et tubes SW (0.5M, $R=1.5$)
- Précurseurs et tubes DW (0.5M, $R=2.5$)

Toutes ces solutions sont dialysées et diluées dix fois avant d'effectuer le titrage. La mesure du potentiel zeta est faite après 10 minutes d'équilibration du pH. Les courbes de titrage sont représentées Figure 1

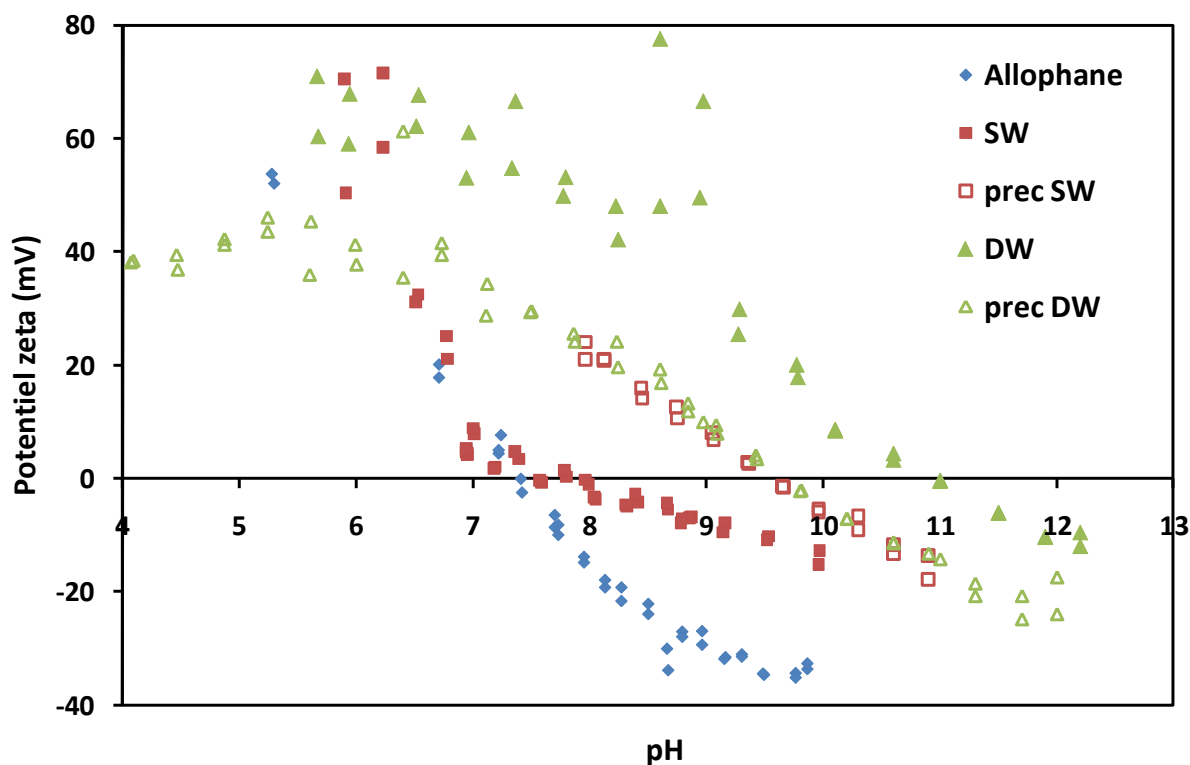


Figure 1 : Courbes de titrage potentiel zeta = $f(\text{pH})$ pour des allophanes, des tubes simple-paroi et double-paroi, et leurs précurseurs proto-imogolite associés.

Le point de charge nulle mesuré pour les tubes double-paroi est de 11, ce qui rejoint la valeur PCN=11.5 mesurée par Gustafsson sur les Si-imogolites (Gustafsson, 2001). Il s'agit cependant d'une valeur très élevée pour un matériau inorganique. Le point de charge nulle de la gibbsite est par exemple situé autour de 8. Avec un point de charge nulle à 11, cela signifie que les tubes double-paroi sont chargés positivement dans la plupart des milieux naturels ainsi que dans le milieu réactionnel.

Le point de charge nulle des tubes simple-paroi est quant à lui plus faible, de l'ordre de 8, valeur qui se rapproche du point de charge nulle des feuillets de gibbsite (PCN=8.2). Pour les allophanes, le PCN est également du même ordre de grandeur, légèrement plus faible à 7.5. Les tubes simple-paroi et les allophanes présenteraient donc un état de charge comparable.

Enfin, les précurseurs SW et DW ont un comportement similaire avec un PCN à 9.5, valeur intermédiaire entre le tube SW et le tube DW.

L'interprétation de ces valeurs et le lien entre PCN et groupements de surface se fait grâce au modèle MUSIC après identification des différents pKa de surface. Une étape de calcul supplémentaire (modèle double ou triple couche) permettrait ensuite de retrouver toute la courbe de titrage mais ne sera pas effectuée ici.

5.2.2 Modèle MUSIC appliqué aux imogolites

L'application du modèle MUSIC au cas des imogolites silicium a été détaillée par Gustafsson (Gustafsson, 2001). Son adaptation du modèle MUSIC est appliquée au cas des Ge-imogolites pour le calcul des pK de surface.

Le pK d'un site de surface s'obtient selon la relation (Hiemstra, et al., 1996):

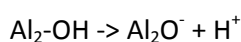
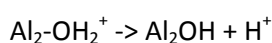
$$\log(K) = -A \left(\sum s_j + V \right) = -A \left[s_{Me} + ms_H + n(1 - s_H) + \sum s_j \right] \quad (1)$$

Avec

- A une constante égale à 19.8
- s_{Me} la valence de l'atome de surface considéré. Dans le cas des Ge-imogolites, on s'intéresse à la réactivité des groupements hydroxyles de surface, et donc à la valence des atomes d'oxygène.
- s_H la valence d'un proton adsorbé, qui vaut en moyenne 0.8 dans le cas de la gibbsite (Hiemstra, et al., 1996)
- m le nombre d'orbitales occupées
- n le nombre d'orbitales vacantes, susceptibles d'accueillir une nouvelle liaison
- $\sum s_j$ la somme de l'ensemble des valences de liaisons d'une structure type Cradwick, calculée par Gustafsson comme valant 0.989 pour l'atome d'oxygène de la couche externe d'hydroxyles.

Dans la structure des Ge-imogolites construite sur le modèle de Cradwick, la valence s_{Me} vaut 2. En effet, chaque atome d'oxygène considéré a deux voisins Al, chacun ayant une charge +3 et une coordination de 6, soit $2 \times 3/6 = 2$.

Il reste à définir les valeurs de m et n. Dans une structure type Cradwick sans défaut, les sites Al-OH extérieurs sont bidentates et peuvent au maximum établir deux liaisons avec les protons, ce qui donne $m+n = 2$. Les groupements hydroxyles de la surface externe participent alors à deux équilibres de protonation :



Pour le premier équilibre, le groupement Al_2OH a une orbitale occupée par une liaison avec un proton, et l'autre orbitale libre, soit $m=1$ et $n=1$, ce qui amène à un pK de 0,22. Le 2nd équilibre correspond à $m=0$ et $n=2$, soit $pK=12,1$.

Il est possible de la même manière de calculer le pK des groupements hydroxyles monodentates Al-OH localisés en bout de tube, en milieu de tube à côté d'une lacune ou encore en bord de feuillet sur les protoimogolites. Le pK de ces sites vaut 10 (Hiemstra, et al., 1996). Enfin, on peut également considérer les protonations de la paroi interne des tubes sur laquelle se situent les groupements germanates. Le pK de cet équilibre a été calculé par Hiemstra et vaut 9,31. L'ensemble des équilibres susceptibles de se produire est résumé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Equilibres de protonation susceptibles de se produire à proximité des tubes d'imogolites et pK associés (Gustaffson, Hiemstra)

Equilibre	localisation	pK
$\text{Al}_2\text{-OH}_2^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{OH} + \text{H}^+$	Al surface externe	12.1
$\text{Al}_2\text{-OH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}^- + \text{H}^+$		0.22
$\text{Al-OH}_{1/2} \rightarrow \text{AlOH}_{-1/2} + \text{H}^+$	Al bouts de tube	10.0
	Al voisin d'une lacune	
$\text{Ge-OH} \rightarrow \text{GeO}^- + \text{H}^+$	Ge surface interne	9.31

Parmi ces quatre équilibres, il est possible d'imaginer différentes combinaisons donnant accès à des points de charge nulle différents. La Figure 2 illustre deux cas possibles.

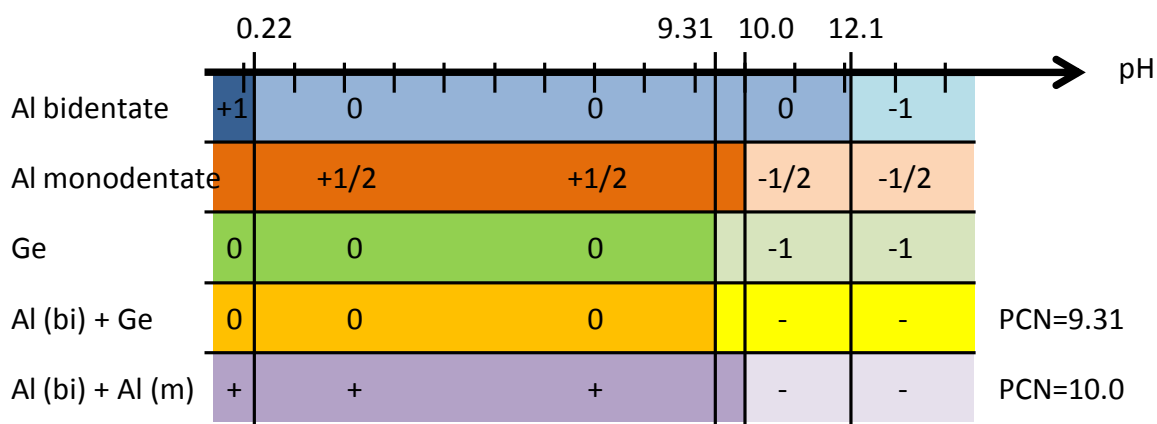


Figure 2 : Etat de charge des différents sites de surface

Si l'on néglige les surfaces de germanate par rapport aux couches d'AlOH (monodentate et bidentate), alors le point de charge nulle est compris entre 10.0 et 12.1, selon la quantité relative d'Al mono et bidentate. Plus le tube sera long, plus la proportion d'atomes de bouts de tube (monodentate) sera faible, et plus le PCN sera proche de 12.1. Ceci pourrait correspondre au cas double-paroi. En effet, le rayon interne des tubes est très faible (0.67nm) ce qui rend difficile l'accès à la paroi de Ge. Les équilibres se font correctement à l'extérieur des tubes, mais sont beaucoup trop lents à l'intérieur à cause de ce rayon très faible. Par conséquent, les surfaces de GeOH ne contribuent pas à l'état de charge globale et sont négligeables pour le calcul du PCN. Le PCN mesuré pour les double-paroi à 11 est légèrement plus faible que la valeur de 12,1 prédite dans le cas 100%

d'Al bidentate, ce qui peut s'expliquer par la contribution des bouts de tube qui tendent à diminuer ce PCN. Les deux valeurs restent cependant cohérentes.

Si l'on considère maintenant les surfaces d'Al bidentate et les surfaces de germanate avec une fraction mineure d'Al monodentates, alors le point de charge nulle doit être de 9.31. Les atomes de bout de tube seront en quantité relative très faible par exemple dans le cas de tubes très longs, où leur contribution est négligeable face à celle de tous les autres sites Al-OH, en quantité relative très supérieure. Par ailleurs, le fait que l'on considère les équilibres avec la couche de GeOH indique que l'accès à ces sites est plus aisé que dans le cas précédent, impliquant par exemple un rayon interne plus grand. Ceci pourrait correspondre au cas simple-paroi, jusqu'à cinq fois plus long que les double-paroi et avec un diamètre interne de 1,4nm au lieu de 0,67. Cette valeur prédite de 9,31 est à mettre en relation avec la valeur mesurée de 8, ce qui reste cohérent.

Le cas des proto-imogolite est à mettre en relation avec leur structure décrite chapitre 4. Etant donné que le morceau de paroi qui les constitue n'est pas totalement refermé, les deux surfaces AlOH et GeOH sont accessibles, mais il faut également considérer les atomes de bord dont les proportions par rapport aux atomes de volume ne sont plus négligeables. D'autre part, les protoimogolites présentent des lacunes, susceptibles également de modifier les équilibres mis en jeu. Tout cela rend le cas des proto-imogolites plus difficile à envisager avec cette approche simple. Cependant, le fait que le PCN mesuré soit le même pour proto-imogolites SW et DW indique une certaine unicité dans la structure des précurseurs, la distinction SW/DW se faisant par la suite lors de la croissance.

Enfin, concernant les allophanes, le fait que leur structure ne soit pas bien définie rend également l'interprétation de ce cas plus complexe.

Cette approche qualitative permet tout de même de comprendre les différences de comportement entre les tubes simple-paroi et double-paroi. Seul un calcul précis des pKs tenant compte de l'ensemble des atomes de surface dans les bonnes proportions pourrait permettre de prédire exactement le PCN des différentes particules, mais cela s'avère assez délicat étant donnée la complexité de la structure des imogolites. Gustafsson, dans son travail sur les Si-imogolites, est finalement obligé de modifier les valeurs prédites par ses calculs inspirés du modèle MUSIC afin de retrouver les valeurs mesurées expérimentalement.

L'état de charge des particules est donc susceptible de varier fortement en fonction de la structure simple-paroi ou double-paroi des tubes. Ce résultat est d'autant plus important que la croissance des tubes est effectuée en milieu à forte concentration ionique (contre-ions ajoutés lors du mélange initial des réactifs) susceptible d'interagir avec les tubes, selon le pH et la concentration considérée.

5.3 Interactions électrostatiques entre les plans d'imogolite

5.3.1 Etat initial, état final

La mesure du PCN de l'imogolite permet d'accéder à son état de charge selon le pH. Aux pH de synthèse (de l'ordre de 2-3), la charge globale est positive, mais cette charge est répartie entre la couche d'AlOH, positive, et la couche de germanates, plutôt négative. Ces deux couches ont donc une tendance naturelle à s'attirer. Cette attraction, de nature électrostatique, est possible dans les configurations où une couche de GeOH se retrouve face à une couche d'AlOH. Cette configuration est rencontrée dans les cas double-paroi au niveau de l'espace interparoi, mais également dans les solutions de protoimogolites, où les plans courbés peuvent s'empiler. Les structures simple-paroi ne permettent quant à elle pas de développer de telles interactions.

Par ailleurs, il a été plusieurs fois évoqué que les contre-ions présents en solution étaient susceptibles d'influencer la structure des tubes, en particulier dans le cas de la distinction entre croissance d'allophanes et d'imogolites (Farmer 1978 et Bac 2009). Aux concentrations auxquelles nous travaillons, jusqu'à 1mol/L, ces ions ajoutés lors du mélange initial des réactifs (HO^- , H^+ , ClO_4^- , EtO^- , Na^+) écrantent donc les interactions électrostatiques entre les différentes parois des imogolites. Cet écrantage varie avec la concentration et c'est un paramètre que nous avons effectivement fait varier lors de nos synthèses de 0.1M à 1M.

La question que nous nous posons donc est celle de l'importance des effets électrostatiques au sein du mélange réactionnel de synthèse des imogolites, et comment ces effets pourraient amener à la formation d'une structure simple-paroi ou double-paroi.

5.3.2 Calcul des énergies au sein des structures imogolites

5.3.2.1 Energie de courbure et interaction électrostatique

L'énergie de courbure des structures imogolites a été étudiée par Konduri sur les Si-imogolites et Ge-imogolites afin d'expliquer l'origine de la grande monodispersité de ces nanotubes (Konduri, et al., 2007). La Figure 3 donne la variation de l'énergie de la structure en fonction du nombre d'atomes dans la circonférence, et donc de son rayon.

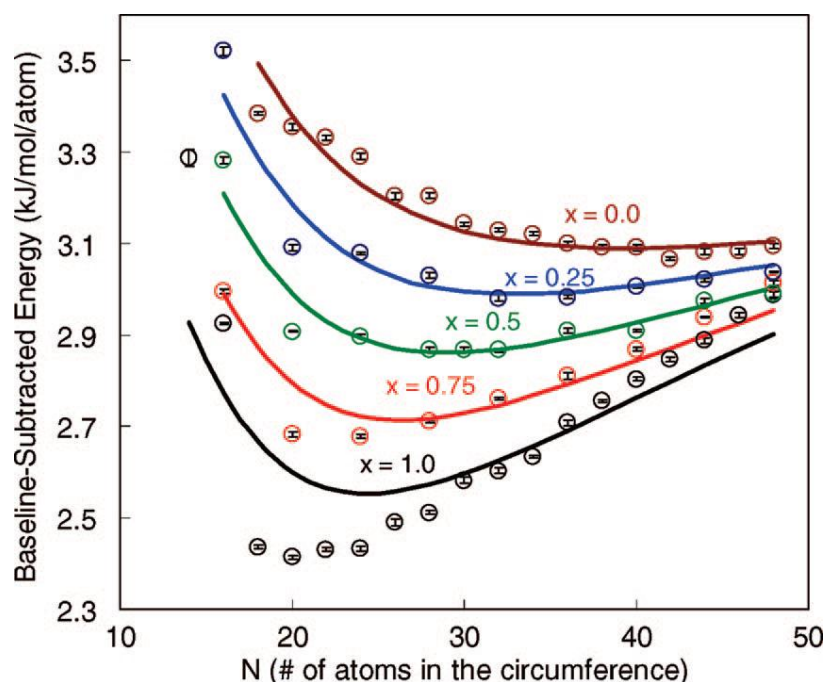
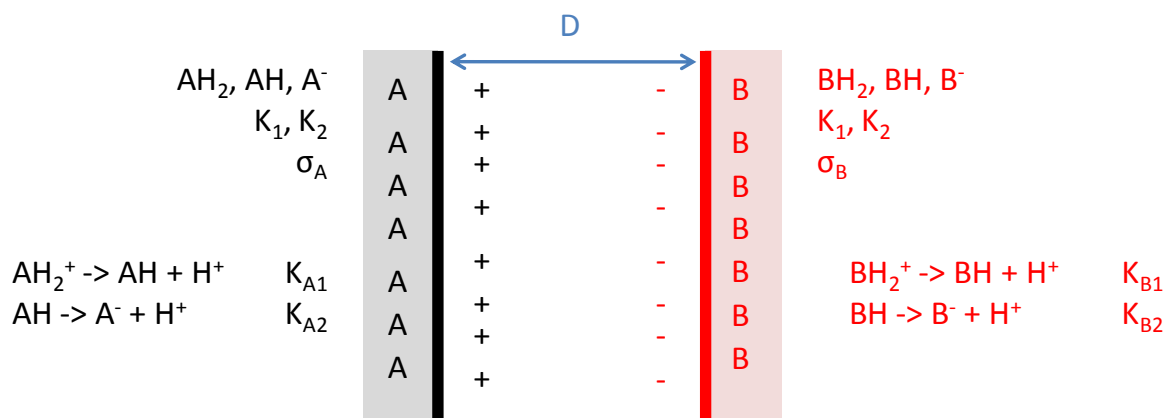


Figure 3 : Energie globale de la structure des imogolites avec un rapport $x=\text{Si}/(\text{Ge}+\text{Si})$ variable, selon le nombre d'atomes d'Al sur la circonférence (Konduri, et al., 2007). Symboles et lignes correspondent à deux approches différentes de calcul

Dans le cas des Ge-imogolites (courbe $x=\text{Si}/(\text{Ge}+\text{Si})=0.0$), le minimum d'énergie se situe autour de 40 atomes d'Al dans la circonférence, soit $N=20$ selon nos notations, N étant le nombre d'atomes de Ge dans la circonférence. Ce minimum est cependant moins marqué que dans le cas des Si-imogolites (courbe $x=1.0$), et le supplément énergétique à fournir pour s'en écarter est par conséquent moins important dans le cas des Ge-imogolites.

On s'intéresse maintenant aux interactions de type électrostatique susceptibles de s'établir lorsque deux parois chargées se trouvent face à face, comme cela peut être le cas lorsque une paroi de couche externe AlOH chargée positivement se retrouve face à une paroi de couche externe GeOH chargée négativement.

Chaque plan est défini par une densité surfacique de sites et par deux pK liés aux lois d'action de masse locales :



Avec $[H^+]$ la concentration de protons locale, définie par la relation $[H^+]_{local} = [H^+]e^{-\psi_{surface}}$.

L'équation de Poisson-Boltzmann adaptée au cas de l'interaction entre deux surfaces permet de calculer la pression issue de l'interaction entre ces deux plans en fonction de leur distance D . A grande distance pour deux plans chargés de manière identique on a :

$$\Pi = 2 \left(\frac{\sigma^2 e^2}{z^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \right) e^{-2\kappa D} \quad (2)$$

Avec κ la longueur d'écran ou longueur de Debye, $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ la permittivité diélectrique du solvant, σ la densité surfacique de charge du plan considéré et z sa valence.

L'intégrale de cette pression donne accès à la force d'interaction et donc au potentiel d'interaction entre les deux surfaces chargées $U(x)$.

Dans le cas présent les surfaces sont de charge opposée et la distance peut être très proche. L'équation de Poisson-Boltzmann doit donc être résolue numériquement.

Deux contributions apparaissent ainsi dans le calcul de l'énergie globale de la structure des nanotubes d'imogolite : une énergie d'origine élastique liée à la courbure des tubes et une énergie d'origine électrostatique liée à l'interaction entre les surfaces de signe opposé. L'effet de ces deux contributions est maintenant à calculer afin de mieux comprendre comment cela peut influencer la structure finale des tubes.

5.3.2.2 Application au cas des protoimogolites

5.3.2.2.1 Formation de simple et double-paroi

Dans le but de comprendre la formation de tubes simples ou double-paroi, on peut calculer l'interaction électrostatique entre deux protoimogolites. On définit les protoimogolites comme des chips de rayon interne R_1 et de rayon externe R_2 . On considère que les rayons sont suffisamment grands devant la séparation entre les surfaces et la portée des interactions pour pouvoir appliquer l'approximation de Derjaguin :

$$V_{longueur} = 2 \int_0^H U \left(e - \frac{R_2 - R_1}{2R_1 R_2} z^2 \right) dz = \sqrt{\frac{2R_1 R_2}{R_2 - R_1}} \int_{x_{min}}^e \frac{U(x)}{\sqrt{e-x}} dx \quad (3)$$

Les différentes notations sont explicitées sur la Figure 4. Le potentiel plan/plan $U(x)$ est calculé dans l'hypothèse d'une approche à charge constante. Les densités de charge sur les plans sont calculées à partir de la structure cristallographique des parois internes et externes des tubes et valent 0.015Å^{-2} pour la couche d'Al et $-6,5 \times 10^{-3} \text{Å}^{-2}$ pour la couche de Ge.

Ce potentiel d'interaction chips/chips est représenté en fonction de la séparation dans la Figure 4 et est ensuite minimisé à R_1 et R_2 fixes pour être par la suite comparé aux énergies de courbure.

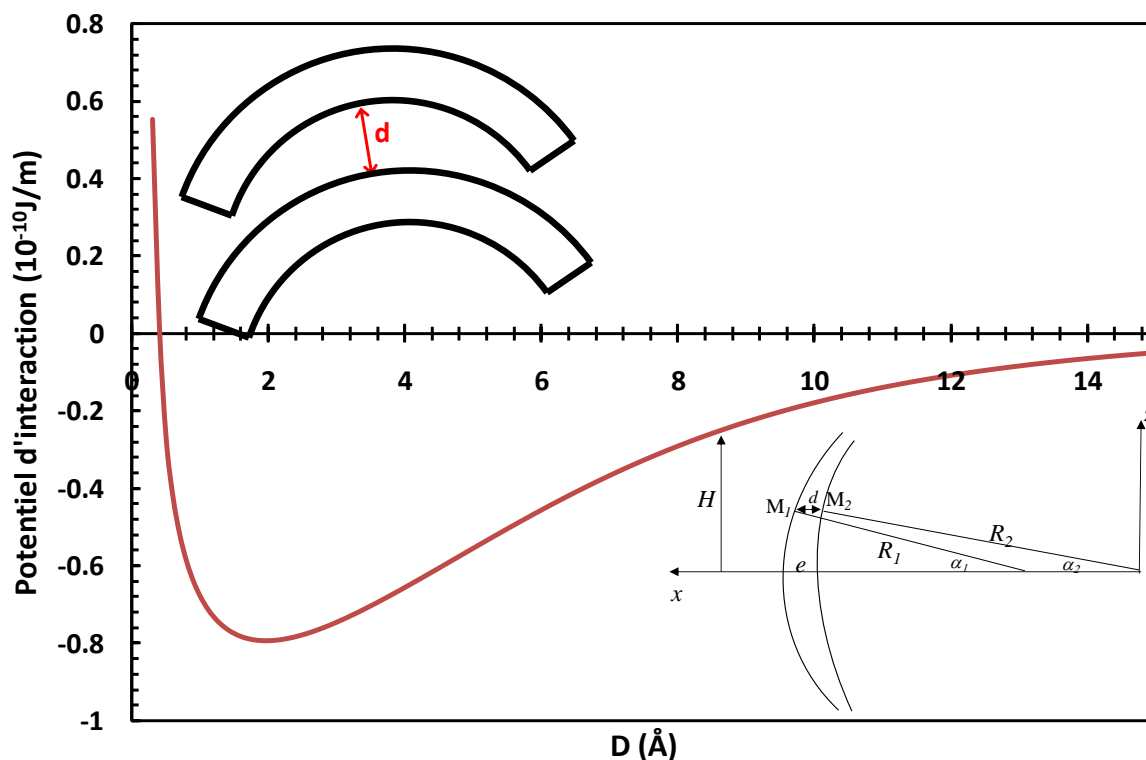


Figure 4 : Potentiel d'interaction « chips-chips » par unité de longueur pour $R_1=14.48\text{\AA}$ et $R_2=19.18\text{\AA}$ (rayons internes et externes calculés pour l'imogolite simple-paroi), $H=5\text{\AA}$ et une concentration en sel en solution de 0.5mol/L

L'interaction entre les deux chips présente un minimum énergétique pour une distance d'équilibre d_0 . La répulsion qui apparaît en-dessous de cette distance d'équilibre est attribuée à la présence de contre-ions entre les deux parois. La présence de ces contre-ions est rendue nécessaire par le choix de la condition d'approche à charge constante que nous avons choisie pour la résolution de Poisson-Boltzmann. En effet, la distribution de charge entre les deux parois n'est pas symétrique, et pour obtenir la neutralité électrique entre ces deux parois, il est nécessaire de faire intervenir les contre-ions présents en solution. Ces contre-ions vont donc se retrouver piégés entre les deux parois, et lorsque la distance diminue, leur présence va créer une pression locale empêchant les deux parois de se rapprocher d'avantage.

Le calcul de la Figure 4 a été effectué en supposant deux chips identiques dont les caractéristiques (rayons, courbure, densité surfacique de charge) sont celles des parois interne et externe des tubes simple-paroi ($N=20$). On reporte dans la Figure 5 l'effet de la force ionique sur le profil d'interaction chips/chips et notamment l'amplitude du minimum d'énergie.

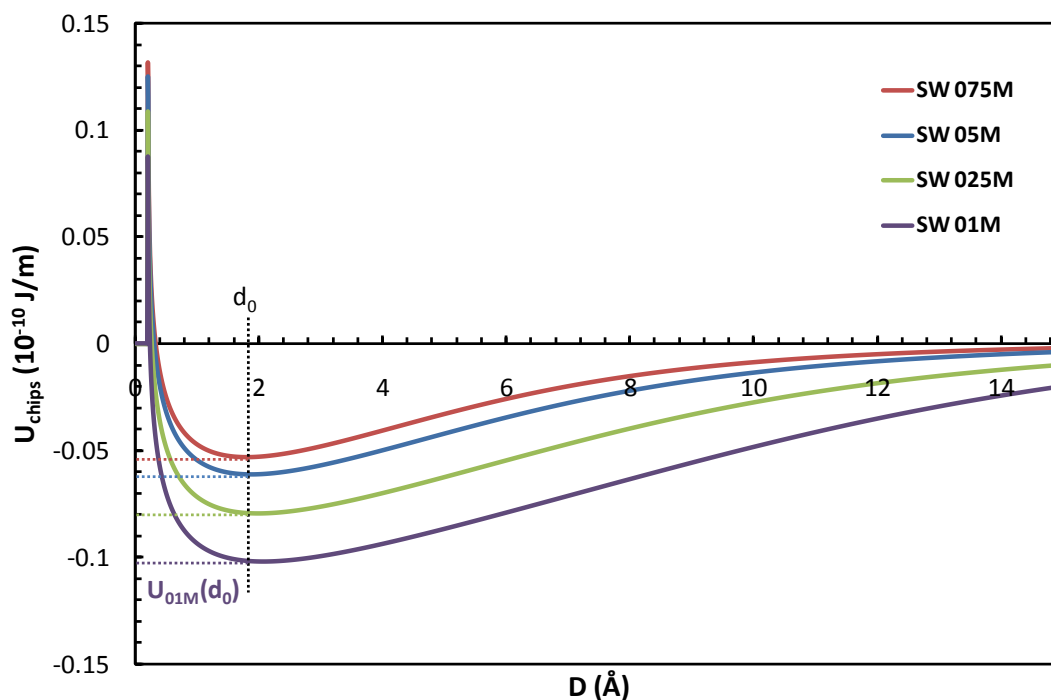


Figure 5 : Calcul de l'interaction chips-chips par unité de longueur pour 4 concentrations ioniques 0.1M, 0.25M, 0.5M et 0.75M.

Pour une chips de longueur 4,25Å (longueur d'un anneau élémentaire), le minimum est de l'ordre de 1kT à 25°C (de -1.04kT à 0.1M à -0.55kT à 0.75M) et le minimum d'énergie est plus grand à faible force ionique qu'à grande force ionique. Ceci est un argument en faveur d'un rôle de l'interaction électrostatique dans l'empilement des chips pour former des tubes double-paroi à basse force ionique.

La formation de structures SW ou DW peut également s'expliquer par l'écrantage des interactions lié à la présence des contre-ions en concentration importante au sein du milieu réactionnel. La longueur de Debye représente la portée des interactions électrostatiques et se calcule suivant la relation :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{\sum_i z_i^2 c_i}} \quad (4)$$

Elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ions c_i au sein de la solution. Dans les milieux réactionnels de synthèse d'imogolite, on considère tous les contre-ions comme monovalents ($z_i=1$ pour tout i), et la longueur de Debye varie de 9.5Å à 0.1M à 3Å à 1M. Quand la concentration augmente, les interactions sont donc à plus courte portée, et si l'on considère deux surfaces situées à une distance fixe l'une de l'autre, leur potentiel d'interaction sera d'autant plus faible que la concentration en contre-ions en solution est élevée.

La présence de contre-ions en solution peut ainsi fortement influencer les structures susceptibles de se former. Imaginons une solution de protoimogolites dont la structure est assimilée à celle d'une chips, ou morceau de tube. Ces protoimogolites ont une tendance naturelle à s'empiler de par les

interactions électrostatiques qui peuvent s'établir entre les parois interne (germanates chargés négativement) et externe (aluminates chargés positivement). A faible concentration, l'empilement est maintenu par une interaction entre les proto-imogolites qui est suffisamment forte pour être conservée lors de la croissance. Les tubes sont alors formés à partir de ces empilements, amenant à des structures multi-paroi. Lorsque la concentration augmente, les interactions permettant le maintien de ces empilements sont de plus en plus atténuées par les ions présents en solution, et à partir d'une certaine concentration, ces empilements ne peuvent plus être maintenus lors de la formation de la structure tubulaire, et l'on obtient une structure simple-paroi. Cette approche simplifiée permettant d'expliquer la formation de tubes simple-paroi ou double-paroi suivant la concentration en ions en solution sera illustrée expérimentalement dans toute la suite du chapitre.

5.3.2.2.2 Effet d'une modification de courbure

Cependant, la distance entre ces deux chips identiques n'est pas constante, et l'on peut imaginer que les courbures vont s'ajuster de façon à ce que cette distance soit la même en tout point. Le tube interne va alors se courber un peu plus, et le tube externe un peu moins. D'un point de vue énergétique, l'on s'éloigne alors du minimum d'énergie de courbure défini précédemment (Figure 3), et il est nécessaire de calculer la stabilisation apportée d'une part (contribution électrostatique) et la déstabilisation apportée d'autre part (écartement par rapport à la courbure la plus stable) afin de tester la possibilité que ce scénario ait lieu.

Ces calculs sont actuellement en cours, mais la Figure 6 permet déjà de visualiser l'effet de cet ajustement de courbure sur le potentiel d'interaction chips-chips.

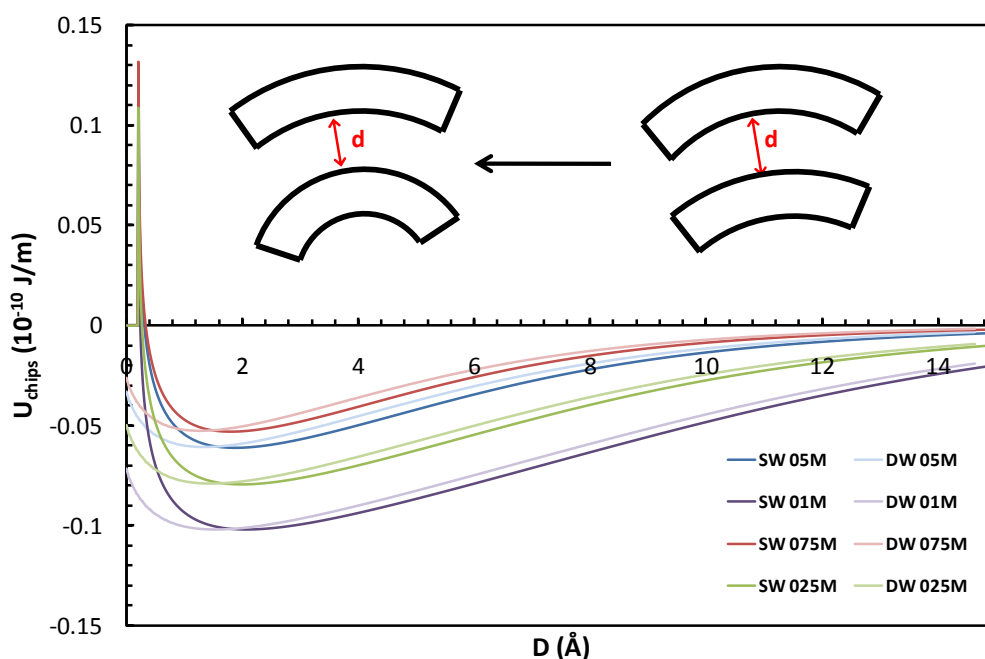


Figure 6 : Calcul de l'interaction chips-chips par unité de longueur dans le cas de deux chips identiques et après ajustement des courbures de manière à avoir la distance inter-chips constante. Le calcul a été effectué pour 4 concentrations ioniques 0.1M, 0.25M, 0.5M et 0.75M.

Le cas « chips identiques » (cas SW) est le même que précédemment ($R_1=14.48\text{\AA}$ et $R_2=19.18\text{\AA}$), tandis que pour les chips ajustées les rayons externes de la chips intérieure et interne de la chips extérieure sont ceux de la structure double-paroi ($R_1=16.84\text{\AA}$ et $R_2=11.41\text{\AA}$). La hauteur H considérée dans les deux cas est de 5\AA . Les dessins ont été effectués avec les bonnes échelles de rayon, courbure et épaisseur, et permettent de se rendre compte de la modification de géométrie qu'entraîne cet ajustement de courbure. L'on remarque également que l'approximation consistant en considérer les rayons comme grands devant les courbures n'est pas vraiment respectée.

Cette modification de rayon (et donc de courbure) diminue la distance d'équilibre entre les deux chips, mais la valeur du potentiel d'interaction minimum atteint pour cette distance d'équilibre reste quasiment inchangée. La stabilisation électrostatique apportée par la modification de courbure se mesure par l'écart de potentiel $U(d_0)$ entre les deux cas SW et DW et varie entre $6.6 \times 10^{-23}\text{J}$ à 0.1M et $2.22 \times 10^{-23}\text{J}$ à 0.75M . Ces valeurs sont issues de la multiplication de $\Delta U(d_0)$ par la longueur d'un anneau élémentaire, 4.25\AA , afin de connaître les potentiels par anneau élémentaire et non par unité de longueur.

Ces énergies de stabilisation sont à comparer à la déstabilisation apportée par la modification de courbure, que l'on peut calculer à partir de la courbe de Konduri (Figure 3). Cette courbe nous donne l'énergie de courbure par atome pour un anneau complet de rayon R , elle est donc dans une première approximation multipliée par $\arcsin(H/R)=\arcsin(5/R)$ pour obtenir l'énergie de courbure d'une chips de rayon R et de hauteur H . Il faut également multiplier cette valeur par le nombre total d'atomes dans un anneau, soit $14N$ avec N le nombre d'atomes de Ge dans la circonférence. Ce calcul amène à une valeur de $5.88 \times 10^{-21}\text{J}$.

Ce n'est donc pas la stabilisation électrostatique qui permet de compenser la déstabilisation liée à la modification de courbure. On constate malgré tout que la stabilisation apportée par l'électrostatique diminue lorsque la concentration augmente, ce qui est lié au phénomène d'écrantage par les ions présents en solution.

D'autre part, la distance d'équilibre calculée dans le cas double-paroi est de 1\AA environ alors que la distance interparoi mesurée par SAXS et Cryo-MET est de 5.4\AA . La valeur de cette distance d'équilibre n'est pas dépendante de la concentration ionique comme le montre la Figure 6, mais est dépendante de la densité surfacique de charge des deux plans considérés. L'effet d'une diminution de la densité surfacique de charge du plan d' AlOH de 0.015\AA^{-2} à 0.01\AA^{-2} est illustré Figure 7. Les autres paramètres sont inchangés.

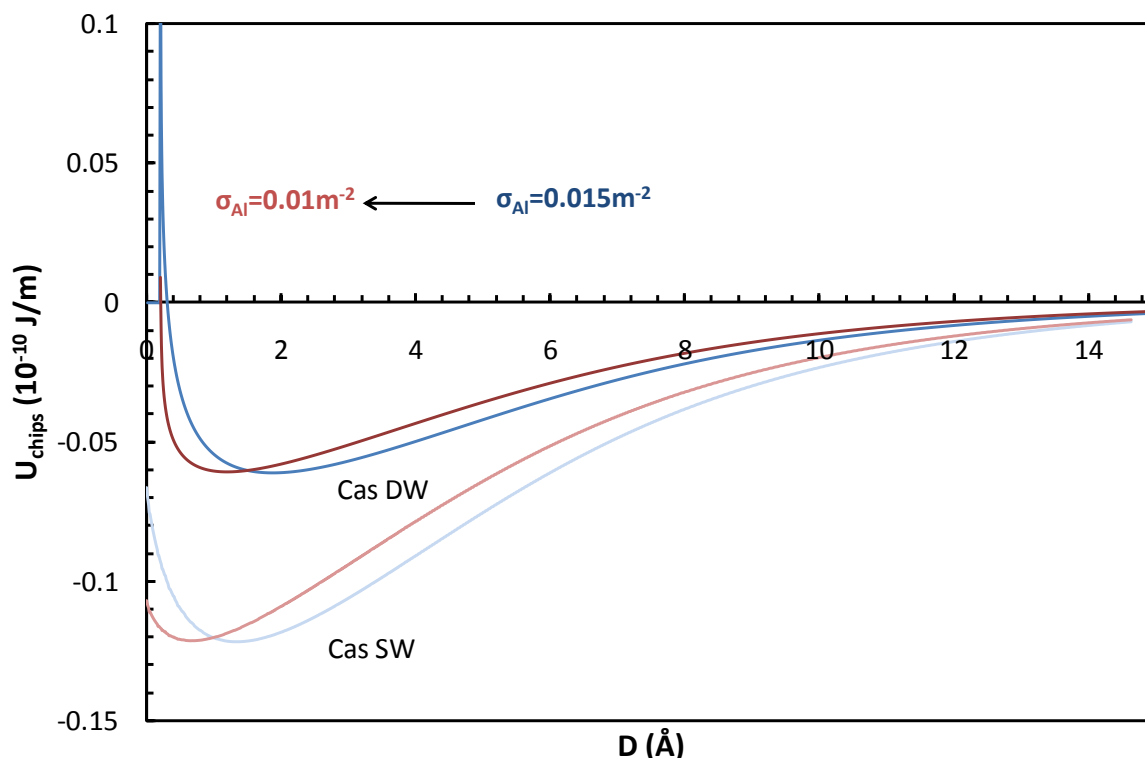


Figure 7 : Calcul de l'interaction chips-chips par unité de longueur dans les deux configurations SW et DW pour deux densités surfaciques de charge différente de la couche d'AlOH (0.01 m^{-2} et 0.015 m^{-2})

La diminution de la densité surfacique de charge de la surface positive d'AlOH induit une diminution de la distance d'équilibre. En effet, les plans sont moins chargés et s'attirent. La charge d'un plan peut diminuer si la concentration surfacique de sites chargés diminue, ce qui serait le cas en considérant des lacunes en Al.

Pour retrouver les 5.4\AA mesurés par SAXS et cryo-MET, il faut cependant que cette distance d'équilibre augmente, ce qui revient à accroître la différence de charge entre les deux plans. Mais les charges qu'il faudrait considérer pour arriver à $d_0 = 5.4 \text{\AA}$ seraient beaucoup trop élevées et trop éloignées de la charge réelle des parois des imogolites. Ceci est un argument supplémentaire pour dire que la stabilisation de la structure double-paroi ne provient pas seulement des termes d'interaction électrostatique, mais a probablement une autre origine qu'il reste à identifier.

5.3.3 Croissance de précurseurs dialysés

L'hypothèse d'une structure contrôlée par la concentration en contre-ions dans le milieu réactionnel peut être vérifiée en modifiant les conditions de salinité lors d'une synthèse de nanotubes de Ge-imogolites. Une solution de précurseurs a été préparée dans les conditions normales de synthèse à 0.75 M ($R=2$), puis dialysée avant d'être mise à l'étuve pour la croissance. La dispersion obtenue en sortie d'étuve est caractérisée par diffusion de rayonnement et comparée à une synthèse suivant la méthode normale avec dialyse en fin de croissance (Figure 8).

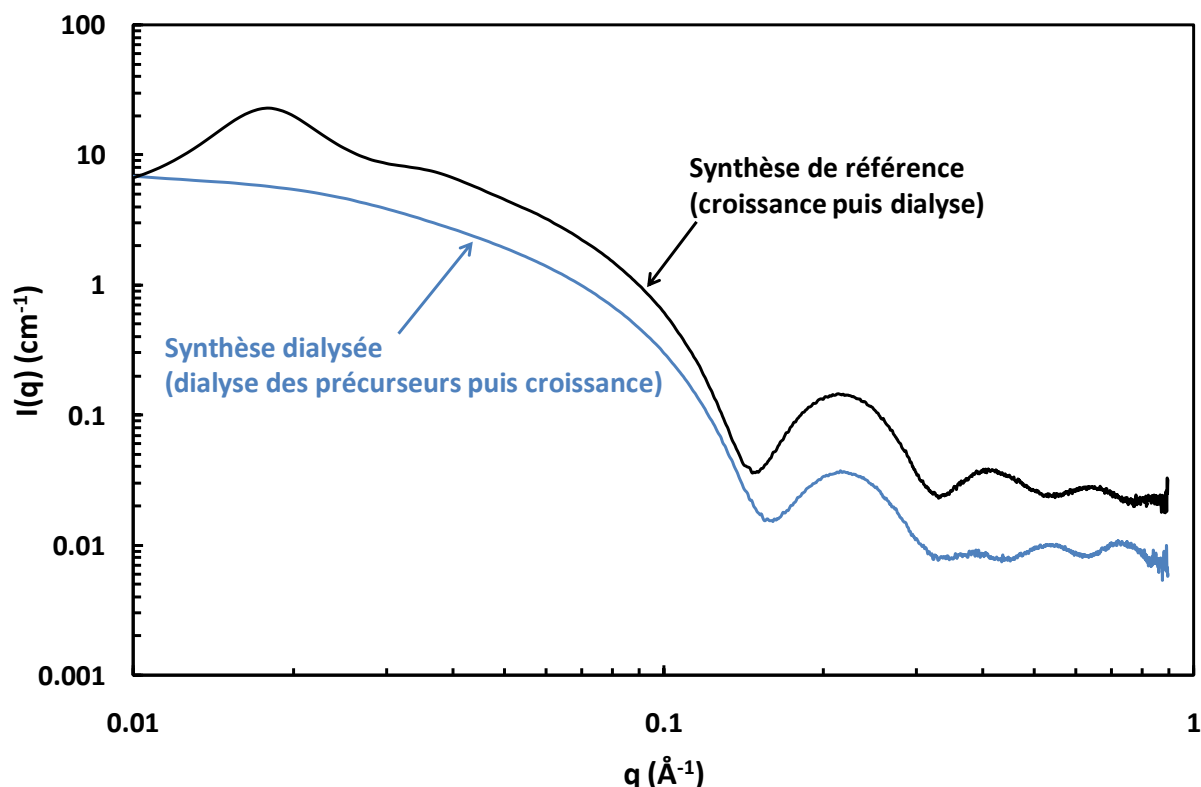


Figure 8 : Courbe SAXS (LIONS) de deux échantillons 0.75M, l'un dialysé en fin de croissance (synthèse de référence), et l'autre dialysé avant la croissance

La forme des oscillations à grand q indique que les tubes issus de la synthèse de référence sont simple-paroi alors que ceux issus de la synthèse dialysée sont double-paroi. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse précédente d'un contrôle de la structure par les effets électrostatiques : dans la solution de croissance non dialysée à 0.75M, il y a une forte concentration en ions en solution, et ces ions vont atténuer l'attraction électrostatique entre précurseurs, amenant à la formation d'un tube simple-paroi. Dans les conditions dialysées en revanche, la plupart des ions et sels présents en solution ont été éliminés lors de la dialyse, et il n'y a plus d'écrantage de l'attraction entre les précurseurs, amenant à la formation d'un tube double-paroi.

On remarque également que la synthèse dialysée amène à une concentration finale plus faible en tubes. Ceci est probablement lié au fait que lors de la dialyse, une partie des proto-imogolites est également éliminée. En effet, l'équilibre de dissolution de ces précurseurs est déplacé par l'élimination des espèces dissoutes présentes en solution, et leur concentration diminue.

Enfin, on peut noter de nouveau la présence d'un pic d'interaction à petit q dans le cas de la croissance de référence lié à la dialyse après croissance de ces tubes, contrairement aux autres qui n'ont pas de nouveau été dialysés en fin de croissance. Le pic peut également être absent du fait que la concentration finale est plus faible.

5.4 Contrôle physico-chimique de la structure

5.4.1 Effet du pH sur la structure

5.4.1.1 Titrage du milieu réactionnel

La composition du milieu réactionnel influence fortement la croissance des tubes, tant par le pH que par les contre-ions présents en solution. Partant de l'hypothèse que le pH pouvait contrôler la formation d'une structure simple-paroi ou double-paroi, des synthèses d'imogolites ont été effectuées en conditions de pH variable. Pour cela, le mélange des réactifs est effectué à une concentration donnée mais la soude nécessaire pour leur hydrolyse est apportée en quantité variable, donnant un rapport d'hydrolyse $R=[OH]/[Al]$ variable. Le pH augmente naturellement avec le taux d'hydrolyse et les deux grandeurs sont directement corrélées. Un accroissement du taux d'hydrolyse augmente le nombre d'hydroxyles de surface et la charge de surface en valeur absolue. Les interactions entre feuillets sont donc plus fortes à taux d'hydrolyse (et donc pH de croissance) élevé.

Le titrage des réactifs a été effectué dans le cas 0,5M (Figure 9). La courbe en pointillés a été obtenue en titrant le mélange $Ge(OEt)_4 + Al(ClO_4)_3$ par de la soude à 1mol/L, tandis que les points correspondent à des préparations différentes de rapport d'hydrolyse $[OH]/[Al]$ variable, pour lesquelles la croissance a par la suite été poursuivie. Dans ce dernier cas, le pH est mesuré juste avant la croissance (soit après la formation des précurseurs), en fin de croissance, et après dialyse.

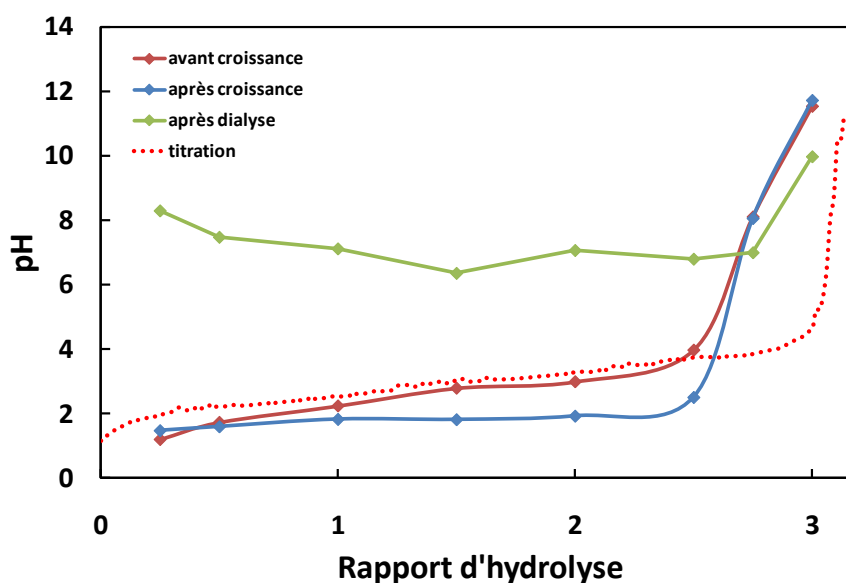
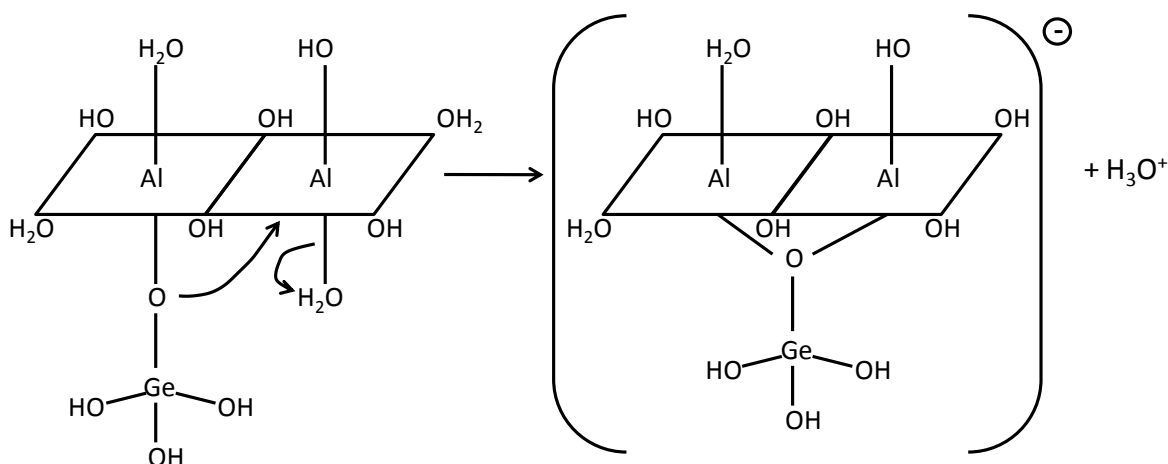


Figure 9 : pH du milieu réactionnel en fonction du rapport d'hydrolyse avant croissance, après croissance et après dialyse finale pour une concentration 0.5M. La courbe en pointillés correspond au titrage du mélange des réactifs Al et Ge

La différence entre le pH obtenu par titrage automatique et celui obtenu lors des synthèses séparées peut s'expliquer par l'absence de temps d'attente pour la stabilisation du pH. En effet, il n'y a dans le

titrage que 2 minutes d'équilibration entre chaque point tandis que pour les synthèses séparées le pH est mesuré après une nuit d'agitation du milieu réactionnel.

Le pH avant croissance est faiblement croissant avec le rapport d'hydrolyse jusqu'à $R=2.5$, puis augmente fortement. En fin de croissance, on observe un plateau de pH à $\text{pH}=1.9$ pour des rapports d'hydrolyse compris entre 0,25 et 2,5. Au-delà de 2,5, il y a toujours l'augmentation brusque de pH. Lors de la croissance des tubes, le pH diminue donc faiblement, ce qui traduit la polymérisation du feuillet de gibbsite par la formation des ponts Al-O-Al selon le schéma réactionnel :



Cette polymérisation amène à la libération d'un proton et donc à la diminution du pH. La réaction continue lieu tant qu'il reste des ions HO^- disponibles en solution et consomme ainsi tous ces ions apportés initialement par la soude, c'est pourquoi le pH après croissance est stable quelle que soit la quantité de soude ajoutée à $\text{pH}=1.9$. Si la soude est en défaut, tous les ponts ne pourront pas se former mais les groupements n'ayant pas réagi seront non chargés et ne participent pas au pH. Si la soude est en excès, il reste des ions HO^- en solution qui ne sont pas consommés, et le pH après croissance est supérieur à 1,9. C'est ce qui est observé au-delà de $R=2$, valeur pour laquelle les réactifs sont introduits en quantité stœchiométrique. Par ailleurs la soude étant en défaut pour $R<2$, il est probable que tous les ponts germanates ne puissent se former, amenant soit à une structure lacunaire, soit à une diminution du rendement de synthèse, laissant en fin de croissance encore des proto-imogolites en solution.

La dialyse est faite contre de l'eau permutée dont le pH vaut entre 6 et 7, c'est pourquoi le pH après dialyse vaut de l'ordre de 7. Pour le rapport d'hydrolyse $R=3$, le pH reste élevé même après dialyse, probablement car la durée de la dialyse n'a pas été suffisante pour neutraliser l'intégralité de la solution préparée dans ces conditions.

Les différentes préparations à $R=\text{OH}/\text{Al}$ variable sont mises à l'étuve afin de poursuivre la phase de croissance puis caractérisées par SAXS et cryo-TEM. En fin de croissance, une première observation visuelle permet de noter dans certains cas la formation d'un précipité blanc tandis que dans d'autre cas la solution reste limpide. Pour les faibles rapports d'hydrolyse ($R=0.25$ et 0.5), la solution est légèrement blanche mais le précipité reste bien dispersé. Pour les taux d'hydrolyse élevés ($R=2.75$ et

R=3), le précipité est très important et décante rapidement. Enfin, pour R compris entre 1 et 2,5 la solution reste limpide. Toutes les dispersions sont dialysées avant d'être caractérisées en SAXS, AFM et cryo-TEM.

L'analyse SAXS (LIONS) confirme la présence de différentes phases lorsque R varie (Figure 10).

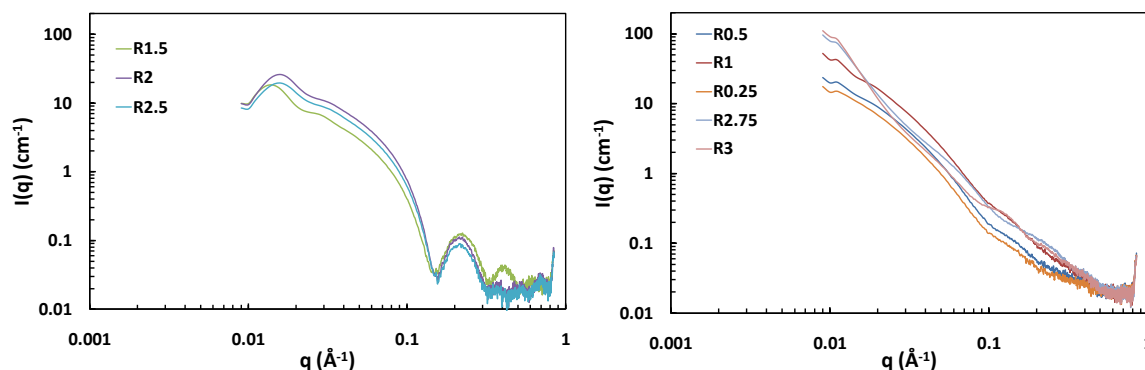


Figure 10 : Intensité diffusée en SAXS par chacun des échantillons préparés avec des rapports d'hydrolyse variable (de R=0.5 à R=3). Les signaux caractéristiques de tubes sont représentés séparément des autres pour plus de lisibilité.

Les oscillations caractéristiques des tubes d'imogolite simple-paroi ou double-paroi ne sont observées que dans trois cas $R=[1.5 ; 2 ; 2.5]$ tandis que les autres échantillons donnent un signal bien moins défini ne correspondant a priori pas à des tubes d'imogolite. La formation de tubes de Ge-imogolites ne serait donc possible que pour des rapports d'hydrolyse proche des quantités stoechiométriques, tandis qu'au-delà de valeurs seuils (<1.5 et >2.5), la synthèse amène à la formation d'autres particules à identifier.

On note par ailleurs la présence d'un pic d'interaction à petit q qui est apparu après la dialyse. La présence et la position de ce pic, représentatif des interactions entre les tubes, sera discutée dans le chapitre 6.

5.4.1.2 Structure des phases tubulaires

Pour les trois rapports d'hydrolyse amenant à la formation de tubes, les intensités expérimentales permettent de préciser la structure des tubes (Figure 11).

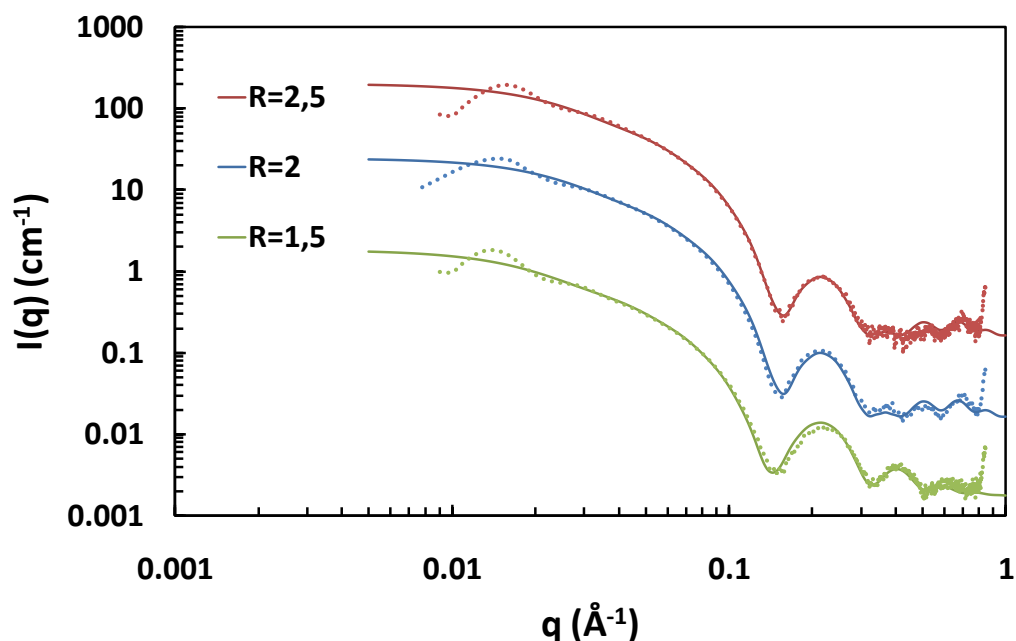


Figure 11 : Courbes SAXS pour les trois synthèses à R=1,5 ; 2 et 2,5. Afin de gagner en lisibilité, le signal R=1,5 (et son fit associé) a été divisé par 10 et le signal R=2,5 a été multiplié par 10

Le signal obtenu pour R=1,5 correspond à celui de tubes simple-paroi, tandis que pour R=2 et R=2,5 les tubes obtenus sont double-paroi, structures confirmées par les observations en cryo-MET de chacun de ces échantillons. Le meilleur ajustement est obtenu dans les deux cas SW et DW avec les mêmes paramètres de taille et polydispersité que ceux déterminés dans le chapitre 3, soit N=20 pour les SW et N=23/10 pour les DW. La concentration et le rapport d'hydrolyse n'influencent donc pas les dimensions et polydispersité des tubes.

On remarque cependant que les oscillations sont mieux ajustées par le calcul que dans les cas 0,5M et 0,25M précédents (chapitre 3). Cela peut signifier que la proportion de tubes par rapport aux phases minoritaires (reste de précurseurs, allophanes) est plus élevée que dans les cas précédents, rendant la contribution à l'intensité de ces phases minoritaires d'autant plus négligeables. Ce résultat est cependant difficile à quantifier car le décompte des allophanes par cryo-TEM nécessite une très grande résolution pour les observations, résolution qui était obtenue précédemment mais pas sur ces échantillons-ci.

5.4.1.3 Structure des phases non tubulaires

La caractérisation des autres échantillons a été faite également en SAXS, cryo-TEM et AFM.

La Figure 10b montre que le facteur de forme semble être le même pour les 3 échantillons à faible taux d'hydrolyse, et différent pour les 2 à R élevé. Ceci se remarque en particulier sur la position des différents minima, révélant que la structure n'est pas la même pour les R faibles et les R élevés.

A faible rapport d'hydrolyse, les particules attendues devraient être de type allophane (Denaix, 1993). Ceci est confirmé en cryo-MET (Figure 12) et en AFM (Figure 13): les images mettent en

évidence la présence de petites particules plus ou moins structurées d'une taille proche de 5 nm ayant tendance à s'agréger. Elles correspondent probablement au précipité observé.

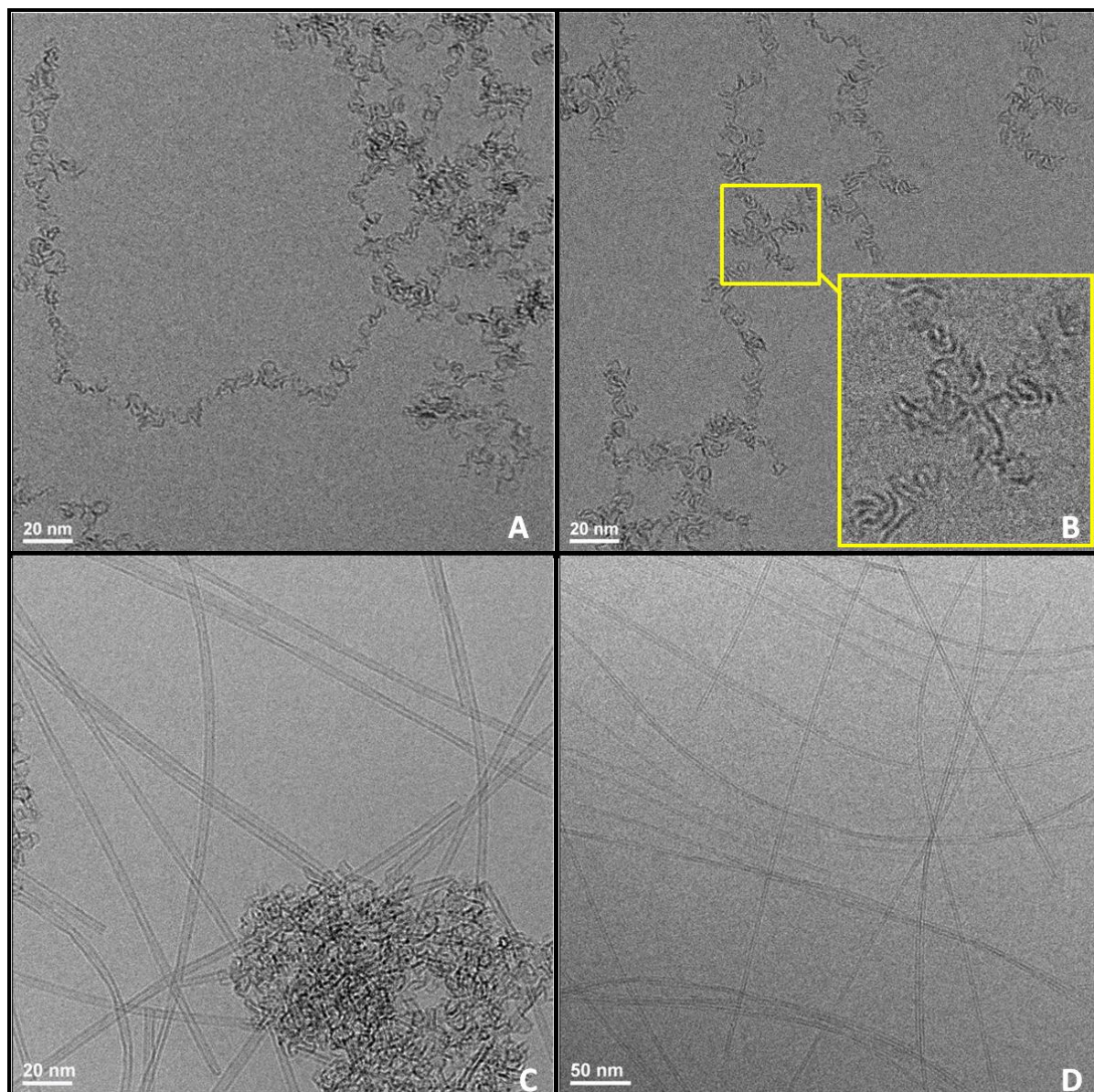


Figure 12 : Images cryo-TEM pour R=0.5 (A et B) et R=2.75 (C et D)

Les images cryo-TEM et AFM des deux échantillons à rapport d'hydrolyse élevé (R=2,75 et 3) révèlent la coexistence de deux phases :

- Une phase constituée de particules agrégées dont les dimensions et la structure ressemblent aux allophanes observés à faible taux d'hydrolyse. La forte agrégation s'explique par le pH du milieu fortement basique : pH=7.5 pour R=2.75 et pH=11 pour R=3, alors qu'à faible taux

d'hydrolyse ce pH est de l'ordre de 7. Cette aggrégation amène à la décantation des petites particules.

- Une phase tubulaire dont les tubes sont simple-paroi et très longs. Ils peuvent en effet atteindre plusieurs micromètres de long. Ces tubes semblent être très fragiles sous faisceau, et des étranglements de leur structure sont souvent visibles sur les images (voir Figure 12-image C). Ceci peut indiquer la présence de lacunes au sein de la structure fragilisant l'ensemble, ou encore que les parois de ces tubes sont particulièrement fines par rapport aux tubes d'imogolites.

Les dimensions de ces tubes et particules amorphes sont extraites des images AFM (Figure 13).

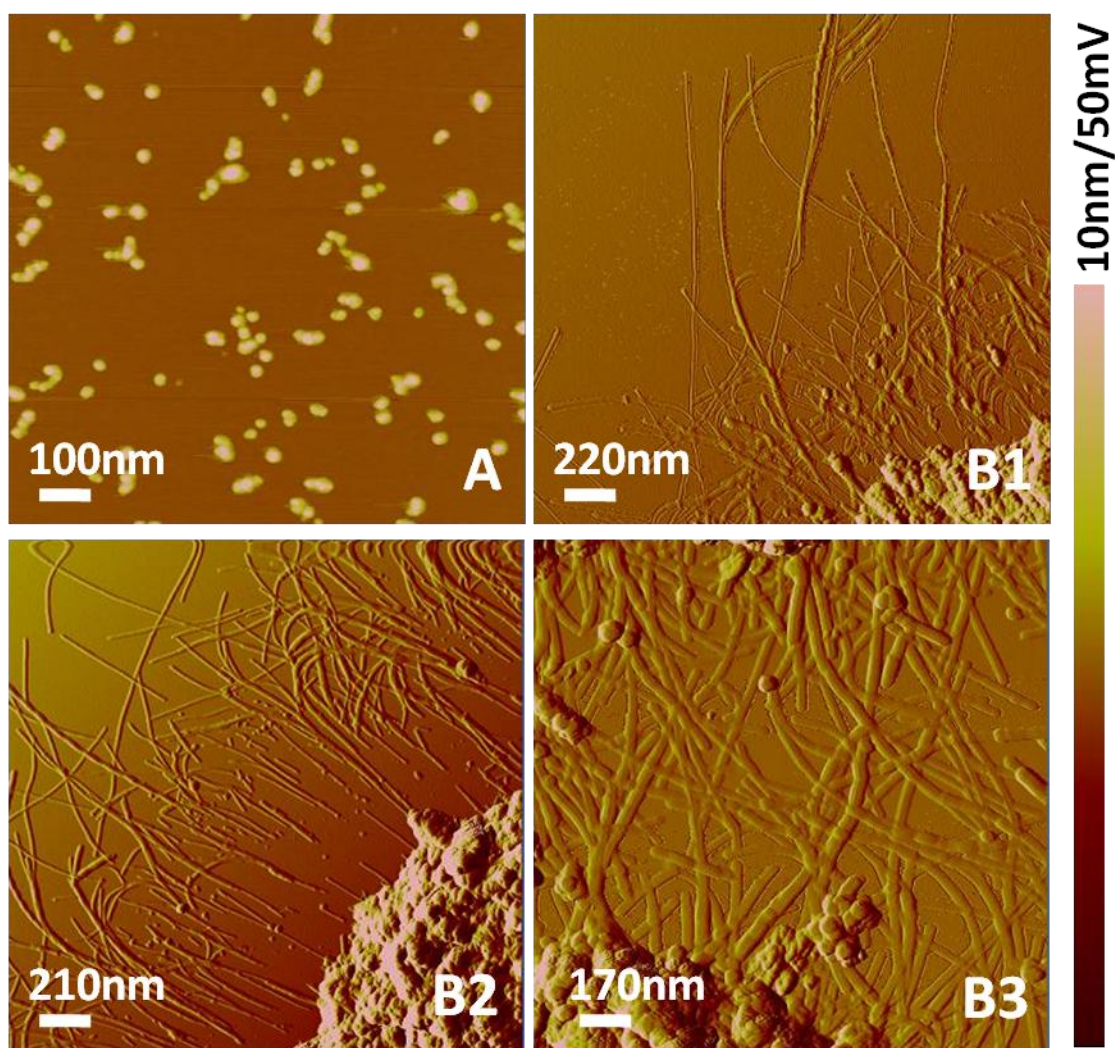


Figure 13 : Cliché AFM en hauteur pour $R=0.5$ (A) et en amplitude d'erreur pour $R=2.75$ (B)

La hauteur des petites particules est de 4-5 nm alors que le diamètre des tubes est plus faible, de l'ordre de 2-3 nm. A taux d'hydrolyse élevé, les petites particules sont fortement agrégées (clichés B2) alors qu'à taux d'hydrolyse faible elles sont bien mieux dispersées (cliché A). Il semble par ailleurs

que les tubes ont tendance à s'aligner (cliché B2). La caractérisation complète par DRX et IR de ces tubes permettrait de vérifier s'il s'agit d'imogolites ou non.

5.4.2 Tubes simple-paroi et double-paroi en concentration variable

La série de synthèses à rapport d'hydrolyse variable a montré que le rapport d'hydrolyse contrôle la formation des tubes ainsi que leur structure. La démonstration de la possibilité d'obtenir des tubes simple ou double paroi à n'importe quelle concentration initiale en réactifs permettrait de confirmer ce résultat.

C'est dans cet objectif que des synthèses d'imogolites ont été effectuées à 0.25M et 0.75M pour des rapports d'hydrolyse variant entre 1.5 et 2.5, en reprenant les conditions de synthèse qui permettaient d'obtenir des tubes dans le cas du 0.5M.

Les diagrammes SAXS des deux échantillons 0.75M R=2 et R=2.5 dialysés sont représentés Figure 14 .

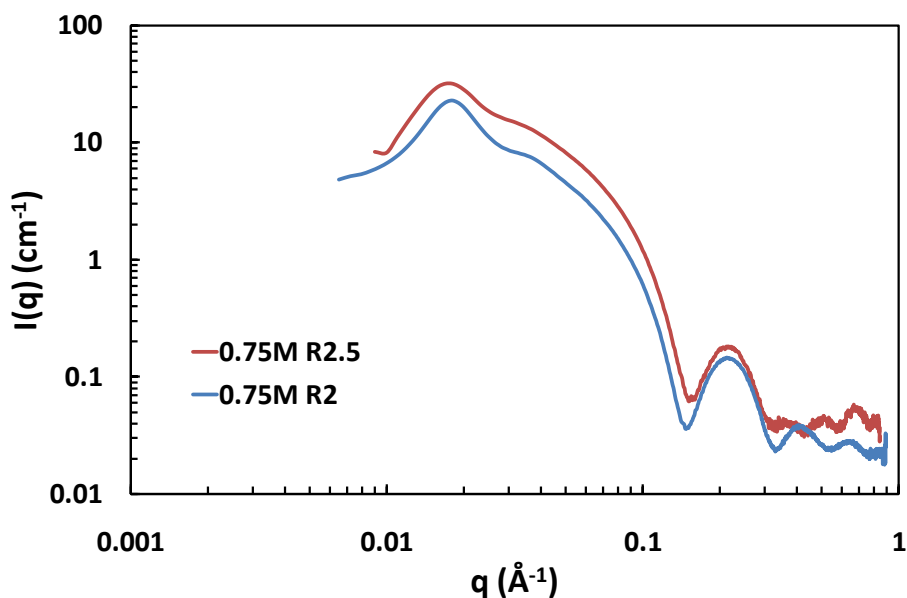


Figure 14: Diagrammes SAXS des solutions d'imogolites synthétisées à 0.75M et R=2 ou R=2.5

La dépendance en q des intensités met bien en évidence une structure simple-paroi pour R=2 et une structure double-paroi pour R=2.5. Ainsi, on obtient à 0.75M des structures simple-paroi pour R=1.75 et R=2 et des structures double-paroi pour R=2.5. A 0.25M en revanche, on obtient des structures simple-paroi pour R=1.75 et des structures double-paroi pour R=2 et R=2.5. Pour R=1.5, on n'obtient pas de tube dans les deux cas.

Ces résultats confirment qu'il est possible de modifier la structure des tubes uniquement en faisant varier le rapport d'hydrolyse.

La Figure 15 résume les structures obtenues en fonction du rapport d'hydrolyse et de la concentration.

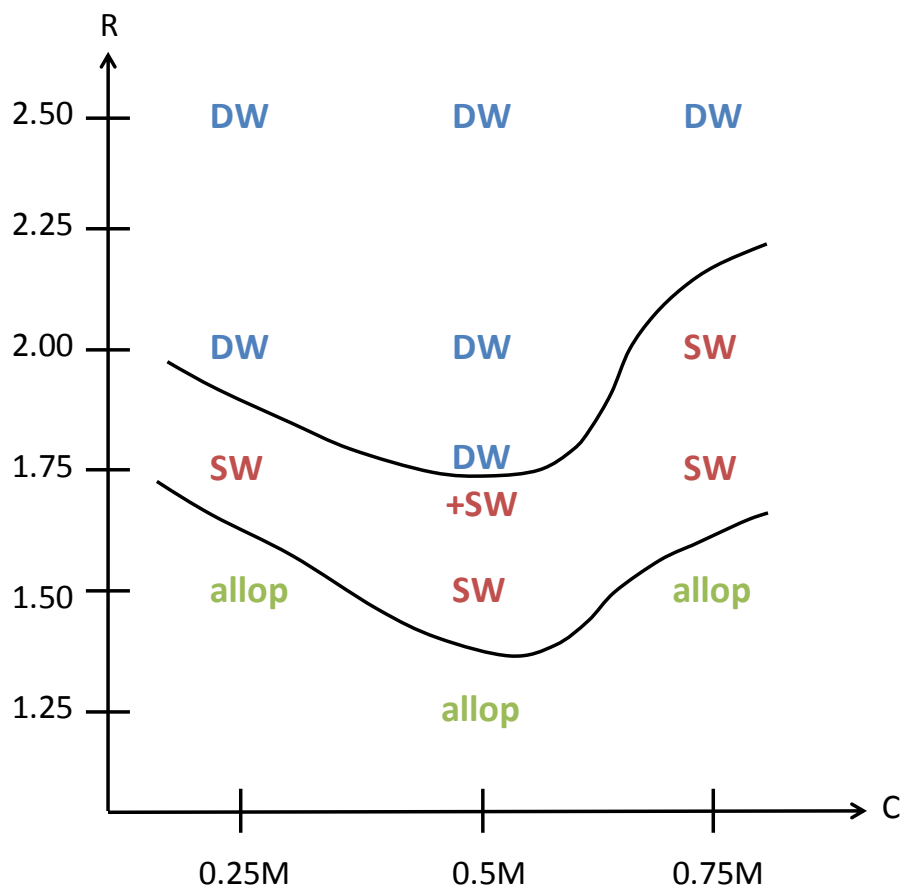


Figure 15: Structures obtenues en fonction de la concentration et du rapport d'hydrolyse $R=OH/Al$. L'abréviation allop est utilisée pour les allophanes.

Les deux structures SW et DW ont été obtenues à 0.25M, 0.5M et 0.75M mais pour des rapports d'hydrolyse variables. On note ainsi que la valeur de R pour laquelle on observe le changement de structure est dépendant de la concentration : à fort taux d'hydrolyse ($R=2.5$), la structure double-paroi est toujours obtenue, mais la gamme de R correspondant à la formation de simple-paroi diminue lorsque la concentration augmente. Le passage d'une structure DW à une structure SW se fait pour $2 < R < 2.5$ à 0.75M, vers $R=2$ à 0.5M et pour $1.5 < R < 2$ à 0.25M.

Si l'on se place à concentration constante (0,5M ou 0,75M), l'augmentation du rapport d'hydrolyse permet de passer d'une structure SW à une structure DW. Ceci peut être expliqué par une charge de surface dépendant du rapport d'hydrolyse et qui est plus faible dans le cas où l'hydrolyse n'a pas pu être complète. Si la charge est plus faible, alors l'attraction est moins forte et la formation de simple-paroi est favorisée par rapport au double-paroi. Des mesures de potentiels zeta pourraient être effectuées sur chacune de ces solutions afin de vérifier cette hypothèse.

Par ailleurs, il semblerait que la structure simple-paroi soit plus difficile à obtenir que la double-paroi. En effet, la limite de formation SW/DW se déplace vers les faibles R lorsque la concentration diminue, mais pas la limite entre allophanes et imogolites. A faible concentration (0,25M par exemple), la gamme de R permettant d'obtenir du simple-paroi est donc fortement réduite. Le fait

que la structure DW soit plus facile à obtenir indique que cette structure est souvent énergétiquement plus favorable que la simple-paroi. Les interactions électrostatiques qui s'établissent entre les deux parois sont suffisamment fortes pour compenser la déstabilisation liée aux changements de courbure et en particulier à la très forte courbure du tube interne, trop énergétiquement défavorable pour exister de manière isolée sans la présence du tube externe. Ceci renforce l'intérêt des tubes d'imogolite pour le développement d'applications et leur côté unique, en tant que seuls nanotubes inorganiques présentant une structure double-paroi stable et relativement facile à obtenir.

5.4.3 Etude de la transition simple-paroi / double-paroi

Dans cette section, nous allons voir comment se produit la transition entre les deux structures, et si l'obtention d'une structure intermédiaire est possible.

Etant donné que les deux paramètres rapport d'hydrolyse et concentration initiale conditionnent la structure et l'obtention d'imogolites, il est possible de passer d'une structure à l'autre en faisant varier la concentration à rapport d'hydrolyse constant. Cinq échantillons ont été préparés à cinq concentrations différentes en réactifs (0.25M, 0.4M, 0.5M, 0.6M et 0.75M) puis caractérisés en SAXS après dialyse (Figure 16).

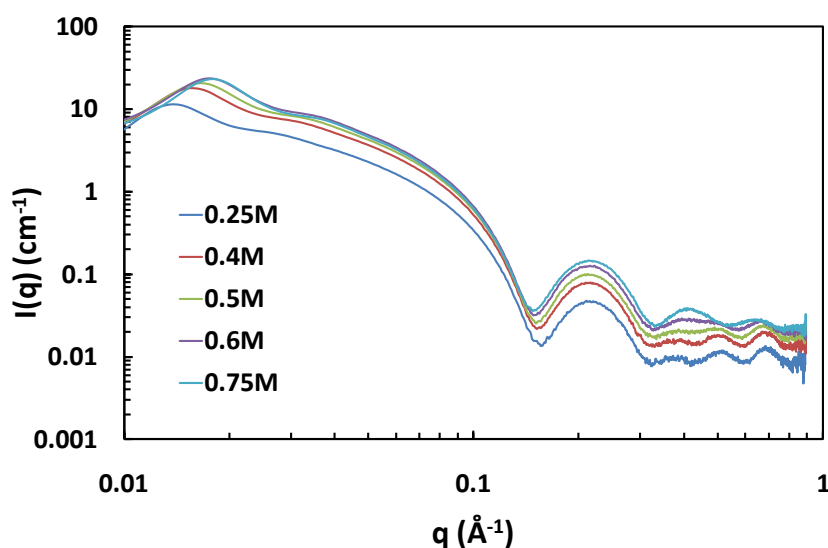


Figure 16 : Courbes SAXS de cinq synthèses d'imogolites effectuées en concentration variable en Al et à rapport d'hydrolyse constant R=2.

L'analyse qualitative de la forme des oscillations à grand q met en évidence le passage d'une structure imogolite double-paroi (cas 0.25M et 0.4M) à une structure imogolite simple-paroi (cas 0.75M). Pour les concentrations intermédiaires, il peut s'agir d'un mélange simple/double, ou encore d'une structure intermédiaire. Des observations cryo-TEM permettent de préciser ce dernier point (Figure 17).

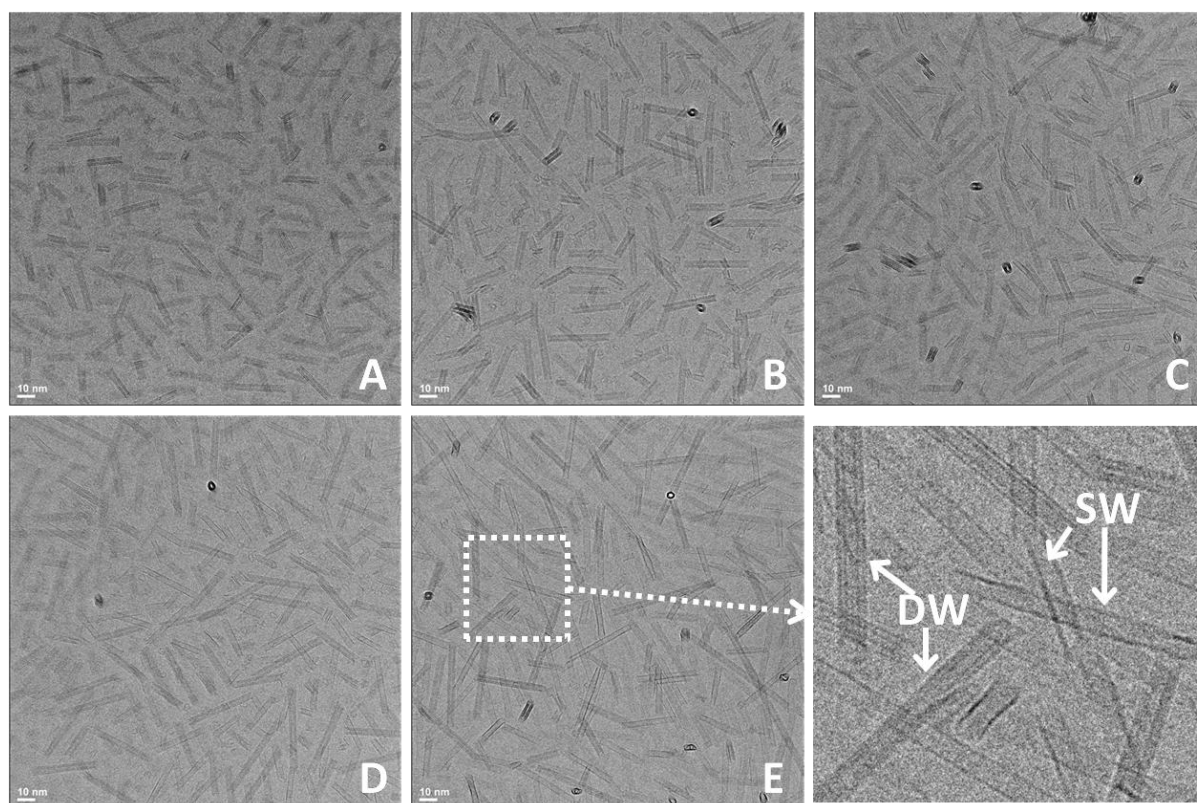


Figure 17: Images cryo-TEM pour les imogolites obtenues en concentration variable (A : 0.25M ; B : 0.4M ; C : 0.5M ; D : 0.6M ; E : 0.75M)

Sur les trois concentrations les plus élevées, il est possible de distinguer nettement la coexistence de tubes simple-paroi et double-paroi. Il n'y a en revanche aucune structure qui serait intermédiaire entre simple et double-paroi. Cette hypothèse est donc à exclure. L'analyse statistique de ces images permet de donner les proportions en simple et double-paroi pour chaque concentration (Tableau 2).

L'hypothèse d'une structure intermédiaire entre simple-paroi et double-paroi étant exclue, l'ajustement des diagrammes de diffusion est effectué dans le cas des concentrations intermédiaires en considérant un mélange tubes simple-paroi et double-paroi. Le bon accord obtenu sur les oscillations à grand q dans le cas de la concentration 0.6M est appréciable Figure 18.

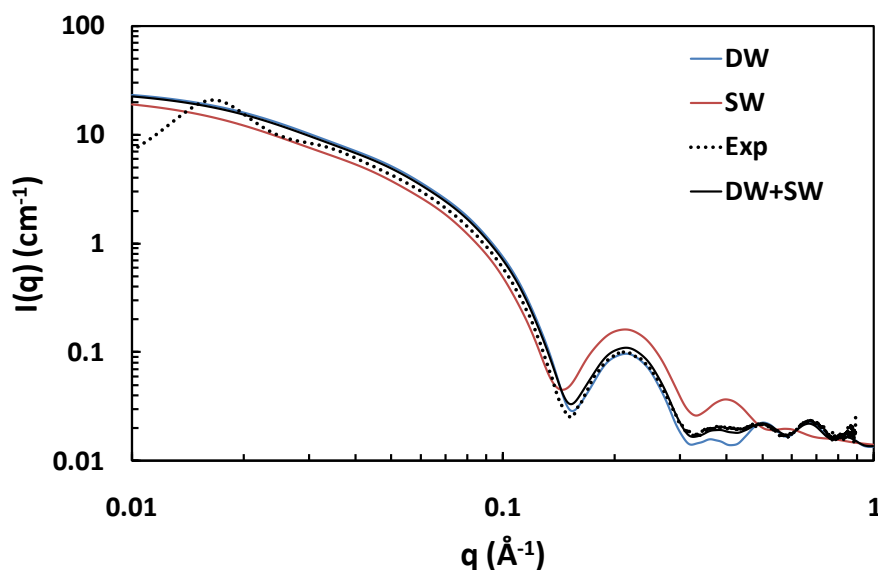


Figure 18: Ajustement de l'intensité SAXS diffusée par la solution d'imogolites 0.6M

Ce calcul, effectué pour chaque concentration, permet de mesurer les proportions en simple et double-paroi dans chacun des échantillons. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les proportions extraites des images TEM (Tableau 2).

Tableau 2 : Quantités relatives en tubes simple-paroi et double-paroi obtenues en Cryo-TEM et SAXS pour chacune des solutions d'imogolites obtenues en concentration variable en Al. Les proportions sont exprimées en nombre de tubes dans les deux cas.

Concentration	Proportions Cryo-TEM	Proportions SAXS
0,25M	100%DW	100%DW
0,4M	100%DW	100%DW
0,5M	80%DW/20%SW	75%DW/25%SW
0,6M	53%DW/47%SW	60%DW/40%SW
0,75M	28%DW/72%SW	25%DW/75%SW

La SAXS et la cryo-TEM sont deux techniques parfaitement complémentaires ici. La précision obtenue à partir des images de cryo-TEM est plus élevée car une modification de 1% de ces quantités relatives n'est pas visible sur le calcul SAXS tandis que la grande statistique de tubes visibles sur les images permet cette précision de 1%.

La synthèse en concentration variable permet de localiser le passage d'une structure à l'autre. Cette transition est progressive et passe par un mélange SW/DW et non par une structure intermédiaire. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'un contrôle par les forces électrostatiques présentée avant. En

effet, lorsque la concentration augmente de 0,25M à 0,75M, la concentration ionique augmente également et avec elle l'écrantage du potentiel d'interaction entre les plans d'imogolite. A faible écrantage (0,25M, 0,4M), les tubes obtenus sont double-paroi puis lorsque l'écrantage augmente sont formés des tubes simple-paroi. La zone de concentration où l'on obtient des mélanges SW/DW correspond dans cette hypothèse à des valeurs pour lesquelles les différentes énergies mises en œuvre (interaction électrostatique et énergie élastique due à la courbure, énergie globale de la structure tubulaire) sont du même ordre de grandeur et la formation des deux structures simple-paroi et double-paroi est possible. Cette compétition entre les différentes énergies au sein des structures tubulaires ne permettrait en revanche pas d'expliquer la formation d'une structure intermédiaire entre simple-paroi et double-paroi.

5.5 Conclusions

L'état de charge des nanotubes d'imogolite n'est aujourd'hui pas encore bien défini. Les surfaces internes et externes sont localement chargées, et la présence de ces charges contrôlée par le rapport d'hydrolyse joue un rôle important dans le maintien des différentes structures rencontrées (proto-imogolites, imogolites simple ou double-paroi).

Par ailleurs, la forte concentration en ions au sein du milieu réactionnel, et ce dès le début de la synthèse, a également un effet majeur sur la stabilisation énergétique des structures tubulaires, allant jusqu'à contrôler la formation d'une structure simple-paroi ou double-paroi. Cet effet d'écrantage par les ions de la solution permet, par une approche simplifiée, d'expliquer les différentes structures formées selon les conditions expérimentales, c'est pourquoi il est important de continuer ces calculs énergétiques en tenant compte de toutes les contributions élastiques et électrostatiques. Notre première approche simplifiée ne permet pas d'expliquer l'origine de la stabilisation des structures double-paroi. Cependant, elle permet de comprendre l'absence de parois multiples (triple-paroi, etc). En effet, on peut facilement imaginer qu'il est difficile de courber les tubes d'avantage que dans le cas du tube interne du double-paroi ($r_i=6.7\text{\AA}$), et donc pour former une structure triple-paroi, il faudrait rajouter un tube externe qui, si l'on garde la même distance interparoi que dans le cas des DW (5.4\AA), aurait de l'ordre de 34 atomes de Ge sur la circonférence. Ceci impliquerait un rayon externe de plus de 30\AA et une courbure faible très éloignée du minimum d'énergie. La présence d'un tel tube n'est a priori pas favorable énergétiquement, ce qui expliquerait l'absence de tubes triple-paroi ou plus.

Une fois toutes les contributions énergétiques calculées, il devrait être possible de retrouver par le calcul le diamètre mesuré dans le cas des tubes simple-paroi et double-paroi. Il s'agirait alors du premier calcul détaillé des structures d'imogolites, les précédentes études ne tenant compte que des énergies de courbure. Par ailleurs, l'explicitation du rôle des contre-ions dans la croissance des tubes permettrait de rationaliser une tendance observée depuis les premières synthèses de Si-imogolite.

Dans tous les cas, la maîtrise de la structure tubulaire formée a déjà été démontrée de manière expérimentale, et il est aujourd'hui possible de synthétiser facilement des imogolites simple-paroi ou double-paroi à différentes concentrations par une variation du rapport d'hydrolyse et un contrôle du pH avant la croissance.

5.6 Bibliographie

Abidin Z., Matsue N. et Henmi T. Differential formation of allophane and imogolite: experimental and molecular orbital study [Revue] // Journal Of Computer-Aided Materials Design. - [s.l.] : Springer, 2007. - Vol. 14. - pp. 5-18.

Bac B. H. [et al.] Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors [Revue] // Chemical Communications. - [s.l.] : Royal Soc Chemistry, 2009. - pp. 5740-5742.

Cabane B. et Hénon S. Liquides: Solutions, dispersions, émulsions, gels [Livre]. - [s.l.] : Belin, 2003.

Denaix L. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires: l'imogolite et les allophanes [Rapport] / Université Paris VI. - 1993.

Farmer V. C. [et al.] Imogolite And Proto-Imogolite In An Italian Soil Developed On Volcanic Ash [Revue] // Clay Minerals. - [s.l.] : Mineralogical Society, 1978. - Vol. 13. - pp. 271-274.

Gustafsson J. P. The surface chemistry of imogolite [Revue] // Clays And Clay Minerals. - [s.l.] : Clay Minerals Society, 2001. - Vol. 49. - pp. 73-80.

Hiemstra T., Venema P. et VanRiemsdijk W. H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle [Revue] // Journal Of Colloid And Interface Science. - [s.l.] : Academic Press Inc Jnl-Comp Subscriptions, 1996. - Vol. 184. - pp. 680-692.

Hiemstra T., Yong H. et Van W. H. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides [Revue] // Langmuir. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 1999. - Vol. 15. - pp. 5942-5955.

Konduri S., Mukherjee S. et Nair S. Controlling nanotube dimensions: Correlation between composition, diameter, and internal energy of single-walled mixed oxide nanotubes [Revue] // Acs Nano. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2007. - Vol. 1. - pp. 393-402.

Chapitre 6

Organisation des imogolites

Table des matières

6.1	Introduction.....	182
6.2	Etude des interactions en solutions semi diluées	182
6.2.1	Dialyse à concentration constante	182
6.2.1.1	Modélisation de l'organisation des nanotubes en solution	184
6.2.1.2	Comparaison modèle - expérience.....	185
6.2.2	Effet d'une forte salinité.....	186
6.2.2.1	Organisation en fagots	186
6.2.2.2	Réversibilité de l'organisation	188
6.3	Organisation sous l'effet de la concentration	190
6.3.1	Concentration par stress osmotique	190
6.3.1.1	Principe de la mesure	190
6.3.1.2	Equation d'état d'une solution d'imogolites 0.5M simple-paroi	191
6.3.1.3	Equation d'état d'une solution d'imogolites 1M simple-paroi	194
6.3.2	Structure et organisation à forte concentration	198
6.3.3	Transition isotrope-nématique dans les Ge-imogolites	203
6.4	Séchage contrôlé	204
6.4.1	Films minces	204
6.4.2	Spray.....	205
6.5	Conclusions.....	207
6.6	Bibliographie.....	209

6.1 Introduction

L'utilisation des nanoparticules pour des applications pratiques nécessite une très bonne connaissance de leurs caractéristiques et une bonne compréhension de leur comportement. Lors des chapitres précédents, nous avons étudié la structure des Ge-imogolite et leur croissance, et nous avons également déterminé la manière d'obtenir l'une ou l'autre des deux structures (simple-paroi ou double-paroi) observées pour les nanotubes. Il est par conséquent maintenant possible d'étudier leur organisation.

Le contrôle de l'organisation de nanoparticules a deux intérêts majeurs : d'un côté, cela permet de fabriquer des matériaux à partir des nanoparticules présentant des propriétés spécifiques liées à la dimension nanométrique de leur composant élémentaire. On peut ainsi citer l'exemple de membranes formées à partir de nanotubes alignés laissant passer certaines molécules et pas d'autres en fonction de leur diamètre ou de leur affinité avec la paroi des tubes. Pour fabriquer un tel matériau il est avant tout nécessaire de contrôler l'alignement des tubes. Le second intérêt de pouvoir organiser les nanoparticules est leur transport et leur stockage. Une poudre composée de nanoparticules brutes est généralement très volatile et présente une toxicité propre liée à la dimension nanométrique, toxicité mal connue à ce jour. En intégrant les nanoparticules au sein d'un matériau de dimension supérieure, on peut limiter ces inconvénients liés à la dimension nanométrique. Il suffirait alors par la suite de redisperser les nanoparticules dans un solvant pour qu'elles recouvrent leurs propriétés initiales. Pour cela, il est de nouveau indispensable de contrôler leur organisation, afin de pouvoir former ce matériau de taille supérieure, mais également de maîtriser leur redispersion pour leur utilisation ultérieure.

La problématique de l'organisation des nanoparticules de Ge-imogolite fait donc partie intégrante du processus de développement d'applications à partir de ces nanotubes, et c'est pourquoi elle fera l'objet de ce dernier chapitre. Elle ne peut être développée qu'après l'approfondissement des connaissances théoriques et expérimentales sur les Ge-imogolites, ce sur quoi nous nous sommes attachés lors des chapitres précédents. Nous étudierons d'abord la capacité des nanotubes de Ge-imogolite à s'auto-organiser, et nous verrons quelles en sont les indices expérimentaux, puis nous étudierons comment provoquer et maîtriser cette organisation, que ce soit en deux ou en trois dimensions.

6.2 Etude des interactions en solutions semi diluées

6.2.1 Dialyse à concentration constante

Les solutions brutes de synthèse contiennent toujours une force ionique résiduelle mal contrôlée car dépendant du rendement de synthèse. Ainsi, les échantillons sont dialysés contre de l'eau pure afin de diminuer la force ionique et définir un état thermodynamique qui servira de point initial aux expériences de compression osmotique puis de séchage contrôlé. Les échantillons sont dialysés selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.1).

Suite à la dialyse des solutions d'imogolite en fin de croissance, des pics de structure apparaissent aux petits angles sur les courbes SAXS (Figure 1). L'analyse de ce pic de structure sera effectuée à partir de la solution d'imogolites 0.5M de la série de synthèse en concentration initiale en Al variable (voir chapitre 4 paragraphe 4.3.3).

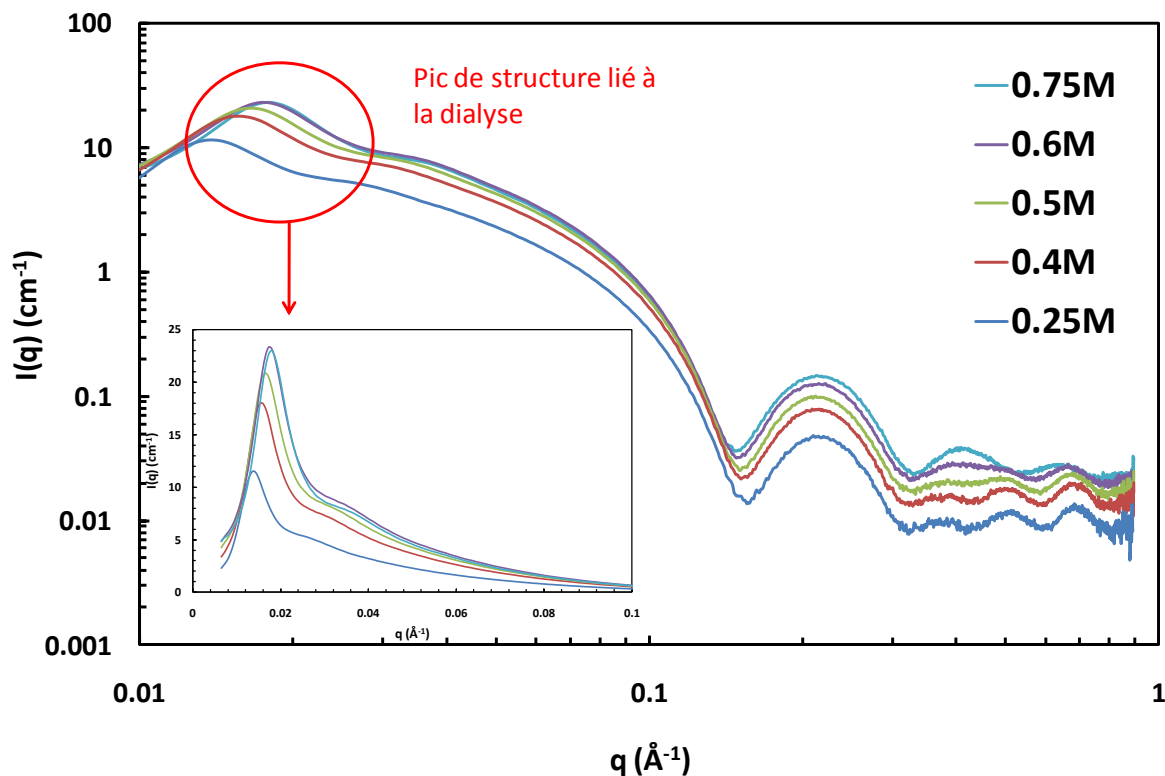


Figure 1 : Courbes de diffusion de 5 échantillons à concentration initiale en Al variable et zoom sur la partie petit angle où apparaît le pic de structure lié à la dialyse.

Quel que soit l'échantillon, on observe un pic de structure aux petits angles dont la position varie avec la concentration : lorsque la concentration augmente, ce pic se décale vers les plus grand q , de 0.013 \AA^{-1} à 0.25M ($3.22 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de tubes) à 0.018 \AA^{-1} à 0.75M ($6.18 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de tubes). Ce pic reflète une organisation des nanotubes entre eux. Attendu la très faible fraction volumique occupée par les tubes et leur petit rapport d'anisotropie, l'organisation ne peut pas être due à une transition nématique d'origine entropique selon le modèle d'Onsager (Onsager, 1949). L'organisation induite par dialyse en régime dilué est donc plus vraisemblablement due aux interactions électrostatiques entre les tubes et sa position dépend de la distance moyenne entre les objets. On peut en déduire la concentration des tubes en solution. De plus, la finesse du pic est quant à elle liée à la force d'interaction et donc à la charge des tubes.

6.2.1.1 Modélisation de l'organisation des nanotubes en solution

Les tubes d'imogolites sont assimilés à une collection de sites ponctuels chargés en nombre fini. Le potentiel d'interaction entre deux objets à distance r est donné par la relation de Poisson-Boltzmann et vaut :

$$V = Z_{eff}^2 L_B \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (1)$$

Avec

- Z_{eff} la charge effective des objets
- L_B la longueur de Bjerrum dans l'eau à $L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT}$ (2)
- κ l'inverse de la longueur de Debye, représentative de la portée de l'interaction électrostatique

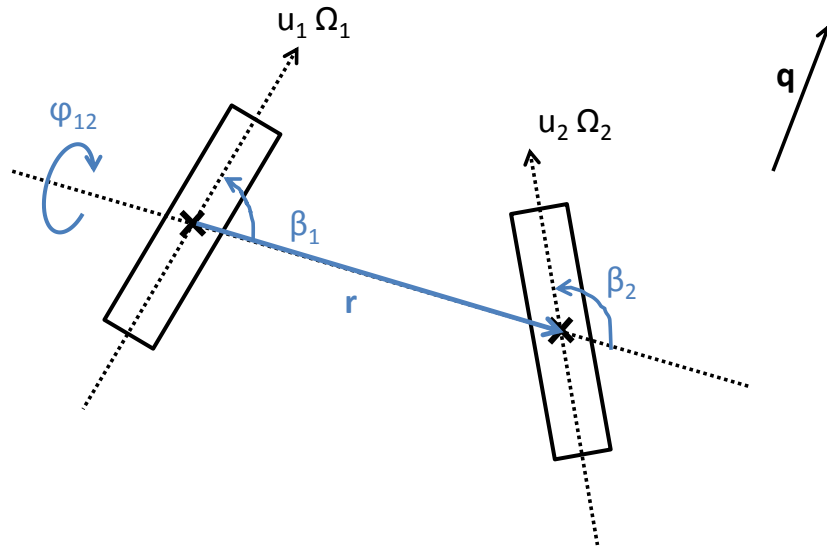


Figure 2 : Représentation de l'interaction entre deux tubes et signification des différentes notations utilisées

La définition de cette interaction site-site permet de calculer le facteur de structure entre les nanotubes assimilés à des charges rigides de quelques sites, et ensuite l'intensité diffusée connaissant le $P(q)$ des nanotubes. Le facteur de forme $P(q)$ peut être défini expérimentalement à partir d'une courbe ne présentant pas ce pic de structure ou encore par le calcul en utilisant la méthode de calage des courbes SAXS décrite dans le chapitre 3.

Le calcul de l'intensité comprend un terme lié aux tubes sans interaction et un 2nd terme liée à l'interaction. En tenant compte de la polydispersité du $P(q)$, cela donne :

$$I = \sum_i \rho_i P_i + \hat{h}(\sum_i \rho_i f_i)^2 \quad (3)$$

Avec h l'opérateur transformée de Fourier.

Pour calculer ce second terme, il faut moyenner l'interaction tube-tube sur l'ensemble des orientations possibles :

$$\langle f(\vec{q}, \Omega_1) f^*(\vec{q}, \Omega_2) \rho \int g(\vec{r}, \Omega_1, \Omega_2) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \rangle_{\Omega_1 \Omega_2 \vec{q}} \quad (4)$$

Avec $f(\vec{q}, \Omega_1) = \frac{\sin q_{\parallel} L/2}{q_{\parallel} L/2} \frac{J_1(q_{\perp} r)}{q_{\perp} r}$ (5) le facteur de forme des cylindres et q_{\parallel}, q_{\perp} les projections du vecteur \vec{q} sur le vecteur \vec{r} et $g(\vec{r}, \Omega_1, \Omega_2)$ étant la fonction de distribution des orientations Ω_1, Ω_2 pour une séparation r des centres de masse des objets. Le calcul de cette quantité est compliqué et dépasse le programme de cette thèse. Nous avons utilisé les programmes de calcul de L. Belloni du LIONS. Une présentation succincte du schéma de la méthode de résolution est proposée ci-dessous.

Dans le cas de particules linéaires, ce calcul fait appel à trois angles d'Euler et est particulièrement complexe. On décompose alors cette expression sur la base orthonormée des polynômes de Legendre simplifiable à partir de règles liées à la symétrie du problème et avec un nombre de projections utilisées qui dépend de l'anisotropie et de la concentration. Il ne reste alors plus qu'à définir un maillage pour le calcul de l'intégrale et du facteur de structure.

6.2.1.2 Comparaison modèle - expérience

La Figure 3 donne le résultat du calcul dans le cas de la concentration 0.5M (majoritairement DW à l'issue de cette synthèse), en comparaison avec le pic de structure mesuré expérimentalement.

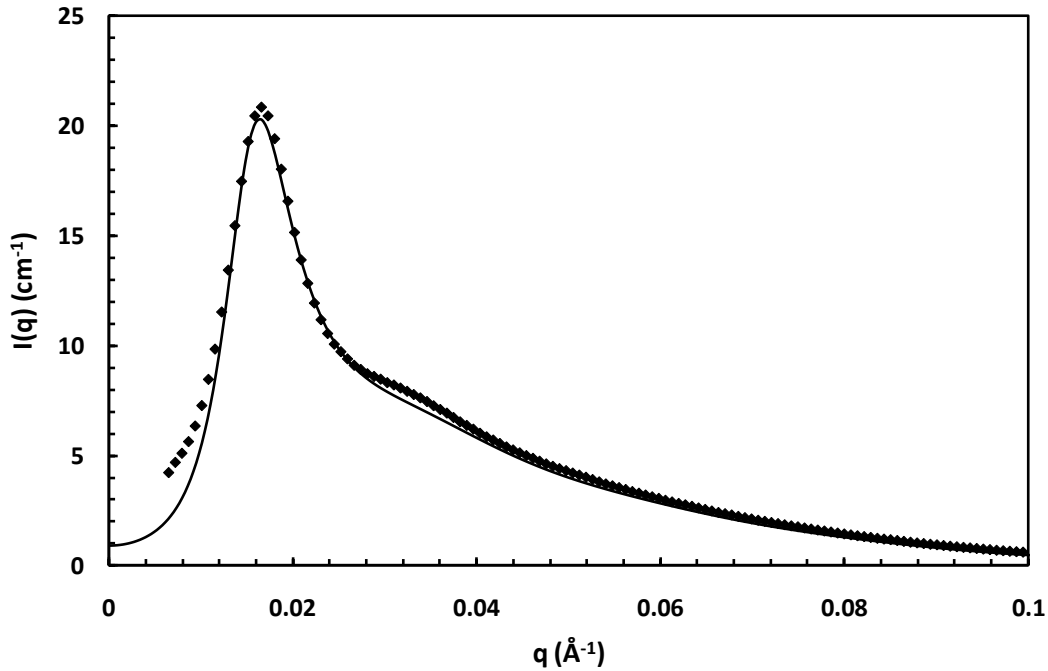


Figure 3 : Fit du pic de structure dans le cas de la concentration 0.5M

Le tube a été assimilé à 7 sphères de 4 nm de diamètre accolées en une chaîne, pour une longueur totale de $L=28\text{nm}$. L'interaction entre les deux cylindres est la somme des 49 contributions site-site coulombiennes écrantées de charge effective 7. Le $P(q)$ est quant à lui calculé comme pour un cylindre creux de rayon interne 1.44nm et avec la densité électronique $\Delta\rho$ déterminée pour les tubes SW et DW (voir chapitre 3)

L'ajustement de la position du pic donne une concentration en tubes dans la solution de $2.25 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ($\phi=0.085$). Cette valeur est à comparer avec la concentration déterminée par diffusion centrale. Cette synthèse a été faite à 0.5M de concentration initiale en Al avec un rendement de 60% (déterminé lors du calage des courbes de diffusion), ce qui donne une concentration finale en tubes de $5.73 \times 10^{-5} \text{mol/L}$. On retrouve donc bien le même ordre de grandeur, mais la concentration calculée reste sous-estimée par rapport à la concentration réelle. Ceci peut provenir du fait que le fit a été effectué en ne considérant qu'une seule population de tubes alors qu'en réalité pour cette synthèse il s'agit d'un mélange simple-paroi (25% en nombre) et double-paroi (75% en nombre), comme montré chapitre 4.

La charge effective Z est déterminée à partir de l'ajustement de la finesse du pic et vaut 7, ce qui donne une charge totale pour le cylindre de 49. Il est à remarquer que c'est essentiellement la charge totale qui compte pour définir la finesse du pic d'interaction : on obtient par exemple le même résultat avec 5 sites de charge individuelle égale à 10.

Enfin, on remarque que l'épaule à droite du pic n'est pas reproduit par le calcul, ce qui provient de la simplification effectuée pour le $P(q)$ considéré et non du $S(q)$. En effet, le $P(q)$ utilisé ici est simplifié par rapport au $P(q)$ réel : une seule densité électronique est considérée dans le cylindre par exemple, au lieu du cylindre multicouche considéré lors du fit détaillé des courbes SAXS (chapitre 3).

Ce calcul des interactions tube-tube permet ainsi d'expliquer la présence d'un pic de structure et de déterminer la concentration en tubes en solution à partir de sa position. Le fait que ce pic n'apparaisse qu'après dialyse est lié à l'écrantage des interactions électrostatiques par les ions présents en solution qui atténuent la hauteur du pic de structure. Ces ions sont éliminés lors de la dialyse, d'où la présence de ce pic uniquement sur les échantillons dialysés.

6.2.2 Effet d'une forte salinité

6.2.2.1 Organisation en fagots

Pour toutes les synthèses effectuées en concentration 1M , l'analyse SAXS des tubes en fin de synthèse révèle la présence reproductible de pics fins de structure dont la position est exactement la même d'une synthèse à l'autre. Ces pics de structure ne sont pas observés aux concentrations plus faibles (Figure 4).

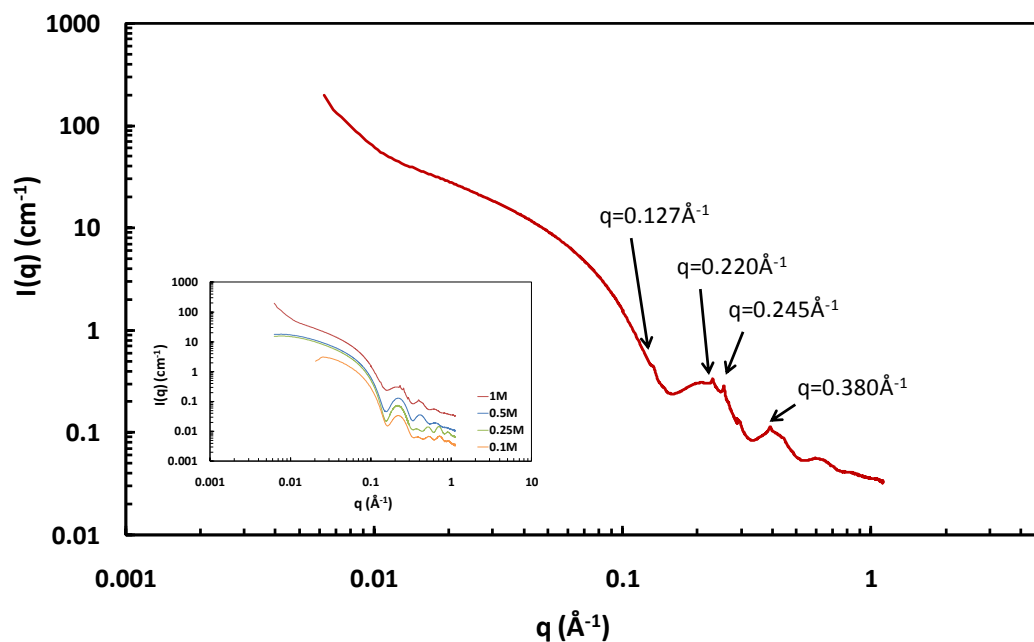


Figure 4 : Diagramme SAXS (SWING) d'une solution d'imogolites 1M. En insert sont donnés les diagrammes SAXS (BM02) de 4 concentrations différentes 0.1M, 0.25M, 0.5M et 1M afin de comparer.

L'insert dans la Figure 4 montre les diagrammes de diffusion obtenus pour des concentrations inférieures à 1M. Aucun de ces diagrammes ne montre de pic de structure et de remontée à petit q comme observés dans le cas 1M. La remontée à petit q est due à une agrégation des tubes tandis que les pics de structure indiquent une certaine organisation de ces tubes. La forte force ionique résiduelle lors d'une synthèse à 1M est vraisemblablement à l'origine de l'organisation observée. Le tableau 1 indique les valeurs du vecteur diffusion correspondant à chacun de ces pics.

Tableau 1 : Relevé des pics de structure visibles sur le diagramme SAXS de l'imogolite 1M. La position relative de chaque pic par rapport au premier pic est également reportée, et comparée aux positions relatives théoriques dans le cas d'un arrangement en réseau hexagonal

q_{pic}	q_{pic}/q_0	q_{pic}/q_0 théorique
0.127		
0.220	1.73	$\sqrt{3}=1.73$
0.245	1.93	2
0.380	2.99	3

La résolution de nos diagrammes SAXS nous permet de relever la position des quatre premiers pics de structure. La position relative de ces pics est cohérente avec un arrangement en fagots suivant un réseau hexagonal à deux dimensions. En effet, dans un tel réseau, la valeur de q_{hk} est donnée par la relation :

$$q_{hk} = \frac{4\pi\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{a\sqrt{3}} \quad (6)$$

Avec a le paramètre de maille du réseau et (h,k) les indices de Miller.

On en déduit $q_{10}=4\pi/a\sqrt{3}$ et $q_{hk}/q_{10}=\sqrt{h^2+k^2+hk}$, ce qui permet de calculer la position de tous les pics de structure connaissant la position du premier.

On attribue le premier pic à la réflexion (10), ce qui permet alors d'indexer les pics suivants. On note ainsi l'absence du pic attendu en $2.65 \times 0.127 = 0.337 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à la réflexion (21). Cette extinction est due au fait que ce pic serait au niveau du 2nd minimum des oscillations, elle est donc liée à l'annulation du $P(q)$ pour cette valeur de q .

Il est alors possible de calculer le paramètre de maille $a=57,1 \text{ \AA}$, indiquant que les centres des tubes se situent en moyenne à $57,1 \text{ \AA}$ les uns des autres. La caractérisation par diffusion et cryo-TEM des tubes synthétisés ici a montré qu'il s'agissait de tubes simple-paroi, ayant donc un diamètre externe de $38,4 \text{ \AA}$. Il est alors possible de déduire l'espace moyen disponible entre les tubes constituant le fagot, et cet espacement vaut ici $57,1-38,4=18,7 \text{ \AA}$. Les tubes au sein de la structure en fagot restent donc assez espacés les uns des autres. Cette distance résulte d'un minimum d'énergie entre les tubes obtenu par équilibre entre d'une part les forces électrostatiques entre les faces externes des nanotubes et d'autre part celles de Van der Waals entre les feuillets.

6.2.2.2 Réversibilité de l'organisation

Dans le but de voir si cette organisation des nanotubes en fagots était réversible, une série de dilutions successives dans l'eau pure des solutions d'imogolites 0.5M et 1M a été analysée en SAXS (BM02). La Figure 5 représente l'ensemble des diagrammes SAXS ainsi obtenus. Les courbes à 0.5M ont été divisées par 40 afin de pouvoir les distinguer des courbes à 1M.

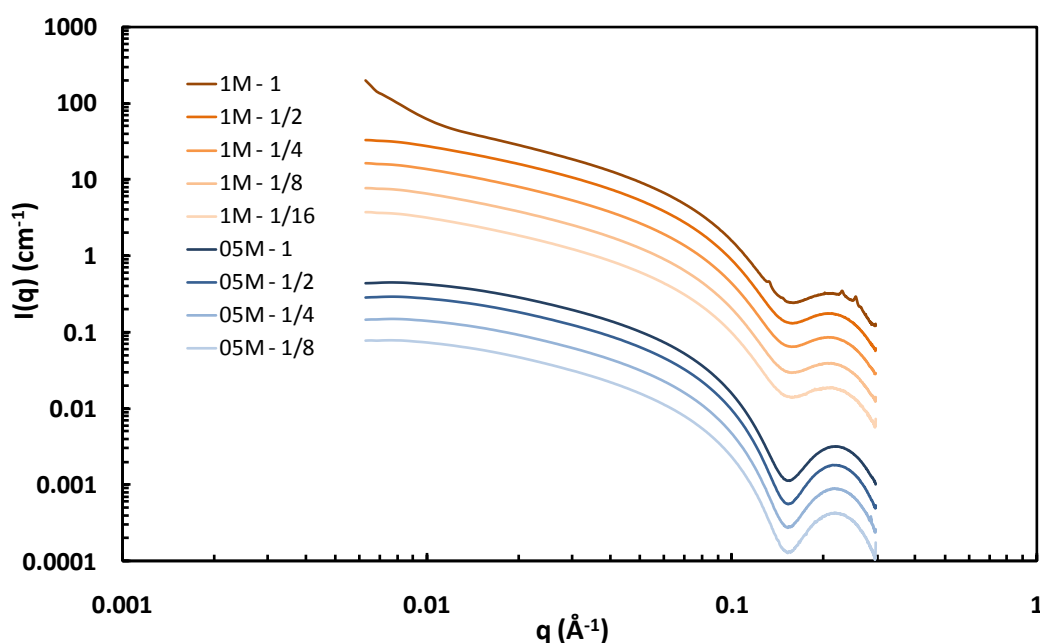


Figure 5 : Effet de dilutions successives sur le diagramme de diffusion de deux solutions d'imogolites à 1M et 0.5M. Les courbes 0.5M ont été divisées par 40 afin de les distinguer des courbes 1M

Les pics de structure visibles sur le diagramme 1M non dilué disparaissent dès une dilution par deux dans l'eau pure, et il en est de même pour la remontée à petit q . Cela signifie que les nanotubes redispersent correctement dans l'eau lors de la dilution, et il n'y a plus ni agrégation ni organisation en fagots.

Au sein d'une même série (0.5M ou 1M), on retrouve les rapports de concentration dans les rapports d'intensité, ce qui indique que le facteur de forme n'est pas modifié. Ceci est logique étant donné qu'il s'agit exactement des mêmes particules. Sur la Figure 6, chaque courbe de la série 1M a été multipliée par le facteur de dilution.

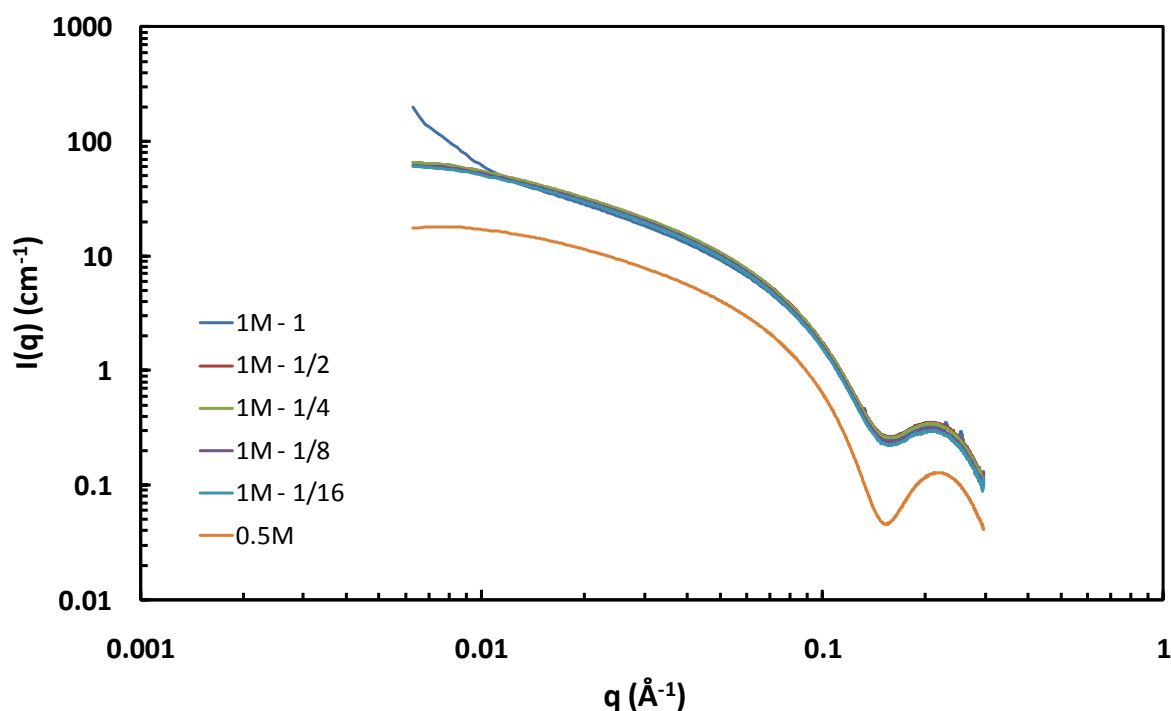


Figure 6 : Effet de dilutions successives sur le diagramme SAXS de la solution d'imogolites 1M. Toutes les courbes ont été remultipliées par le facteur de dilution afin de s'affranchir de l'effet de concentration sur la valeur absolue de l'intensité.

Sur l'ensemble des courbes 1M, tous les signaux se superposent parfaitement si l'on fait abstraction de la remontée à petit q et des pics de structure de la solution non diluée. Le facteur de forme reste donc bien inchangé avec la dilution, et dans le cas non dilué vient s'ajouter un facteur de structure lié à la forte concentration. Les tubes se redispersent donc parfaitement lorsque l'on dilue les solutions, ce qui indique que l'organisation en fagots des nanotubes est réversible.

On remarque par ailleurs que le signal 1M-1/2 ne se superpose pas au signal 0.5M, ce qui indique que pour ces deux concentrations initiales différentes les tubes formés n'ont pas exactement la même structure. Le 0.5M peut par exemple dans ce cas-ci contenir un mélange simple-paroi/double-paroi (non déterminé dans le cadre de cette synthèse en raison de la gamme de q limitée).

6.3 Organisation sous l'effet de la concentration

6.3.1 Concentration par stress osmotique

6.3.1.1 Principe de la mesure

Le principe de la compression osmotique a été décrit chapitre 2. Cette technique permet de concentrer lentement une dispersion de nanoparticules grâce à des échanges à travers une membrane de dialyse entre la solution de nanoparticules et une solution aqueuse contenant un polymère stresser (le Dextran) dont la concentration va contrôler la quantité d'eau restant dans la dispersion et ainsi sa concentration.

En fin d'expérience, la concentration en nanoparticules est déterminée de deux manières indépendantes. La première consiste en prélever un volume de la solution, de le peser immédiatement grâce à une microbalance de précision, puis de le sécher au lyophilisateur afin d'évacuer toute l'eau. L'échantillon sec est ensuite repesé afin de déterminer la quantité d'eau qui a été éliminée et d'en déduire la concentration initiale dans la dispersion.

Pour les solutions suffisamment fluides, il est également possible de déterminer cette concentration par mesure de densité. La concentration en imogolites C_i de densité $\rho_i=3.64$ est en effet liée aux masses volumiques de la solution ρ_s et de l'eau ρ_w via la relation :

$$C_i = \rho_i \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_i - \rho_w} \quad (7)$$

Ces deux mesures donnent deux moyens différents de mesurer la concentration en imogolites en solution. La pression osmotique Π est quant à elle liée à la quantité de Dextran dans le milieu de dialyse (voir chapitre 2). Il est alors possible de tracer les courbes de compression $\Pi/C_i=f(C_i)$. Cette courbe correspond à « l'équation d'état » du système colloïdal considéré.

Une troisième méthode permet normalement de mesurer la concentration d'une solution à partir de sa transmission aux rayons X. En effet, les échantillons les plus concentrés sont des pâtes dont on ne peut pas mesurer exactement l'épaisseur et pour lesquels il est donc difficile de connaître le chemin optique du faisceau de rayons X (qui est submillimétrique en extension latérale et donc sensible aux variations d'épaisseur). On suppose alors une fraction en imogolites et la transmission mesurée permet de calculer l'épaisseur vue par le faisceau X et donc de remonter à l'intensité à l'échelle absolue. On peut alors appliquer le théorème de l'invariant et en déduire la fraction en imogolites participant à la diffusion. Cette méthode est auto-cohérente car la fraction volumique déterminée par l'invariant doit être égale à celle supposée. Elle est cependant limitée dans notre cas par le fait qu'on ne peut calculer que l'invariant expérimental et non théorique, ce qui peut fausser les valeurs ainsi obtenues. Cette approche sera tout de même utilisée comme 3^{ème} mesure indépendante de la concentration.

6.3.1.2 Equation d'état d'une solution d'imogolites 0.5M simple-paroi

6.3.1.2.1 Compression

Une solution d'imogolites 0.5M simple-paroi a été concentrée par stress osmotique via des solutions contenant de 0 à 40% de Dextran. En fin d'expérience, la concentration est déterminée par pesée et par les transmissions mesurées en rayons X, et les solutions obtenues sont analysées en diffusion centrale dans des cellules avec fenêtre de Kapton collant. La pesée puis le transfert dans la cellule sont effectués juste après le prélèvement de la solution en raison de la forte instabilité des dispersions qui sèchent rapidement à l'air libre. Chaque échantillon est compté pendant 1 heure en utilisant une plaque image de grande taille de manière à obtenir un grand vecteur maximum de diffusion (0.85\AA^{-1}). Afin d'obtenir l'intensité absolue, les connaissances de la transmission et de l'épaisseur de l'échantillon sont nécessaires. La mesure de la transmission est obtenue expérimentalement et ne pose donc pas de problème. En revanche, comme mentionné précédemment, l'épaisseur des échantillons concentrés est mal connue. Les épaisseurs peuvent être déterminées de manière autocohérente ou à partir de la connaissance de la concentration mesurée par pesée et de la transmission expérimentale. L'ensemble des diagrammes de diffusion calculés en considérant les épaisseurs obtenues par la seconde méthode est reporté dans la Figure 7.

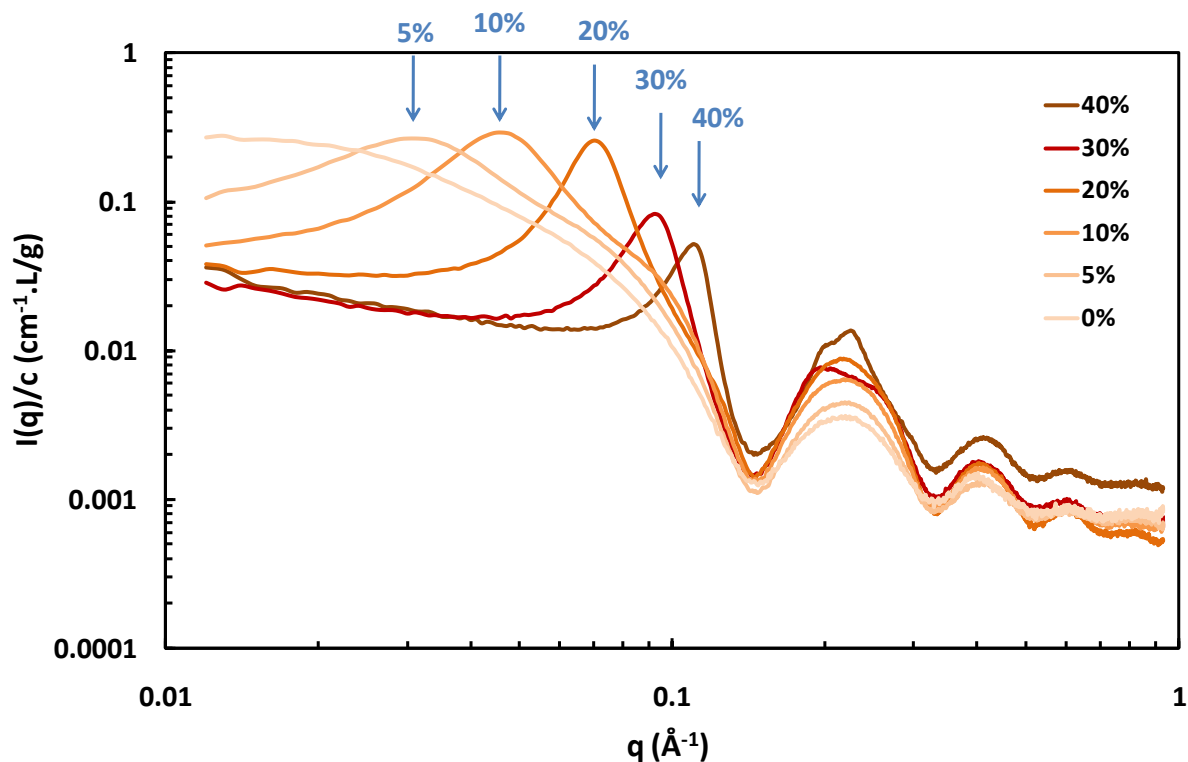


Figure 7 : Diagrammes de diffusion des dispersions de nanotubes concentrées par stress osmotique (représentation en I/c). En échelle sont indiquées les concentrations en Dextran du milieu de compression.

On note la présence d'un pic de structure aux petits angles dès une concentration de 5% en Dextran. La position du pic se déplace vers les grands q lorsque la concentration en Dextran (et donc la concentration en imogolites dans la solution) augmente. Ce pic s'affine également lorsque la concentration augmente, ce qui indique une corrélation entre les tubes de plus en plus forte.

Les concentrations mesurées par pesée et par transmission sont reportées Tableau 2. La mesure par densimétrie n'est pas possible au-delà de 10% en Dextran, car les dispersions obtenues gélifient.

Tableau 2 : Concentrations des dispersions en fonction du % de Dextran, mesurées à partir des transmissions aux rayons X et par pesée

Concentration (g/L)	0%	5%	10%	20%	30%	40%
Mesure par transmission	/	72.2	124.2	101.6	178.3	750.0
ϕ_v		0.020	0.034	0.028	0.049	0.206
Mesure par pesée	18.6	79.1	540.4	638.4	705.1	816.7
ϕ_v	0.005	0.022	0.148	0.175	0.194	0.224

Les deux méthodes ne donnent pas dans tous les cas les mêmes résultats. La méthode par pesée manque de précision de par les faibles quantités considérées et l'imprécision de la balance utilisée. La méthode qui a priori semble la plus fiable reste celle déduite des intensités et transmissions, mais la contribution à grand q pour le calcul de l'invariant n'étant pas négligeable, la prise en compte d'un invariant expérimental au lieu de l'invariant théorique induit probablement des erreurs.

La partie à grand q des courbes en I/c (Figure 7) devrait se superposer car il s'agit des mêmes objets et dans cette zone le facteur de structure est négligeable. L'erreur commise ne semble donc pas trop élevée, mis à part pour le 40%.

La détermination des concentrations de chaque solution permet de tracer la loi de gonflement $\log(q_{pic})=f(\log(c))$ (Figure 8)

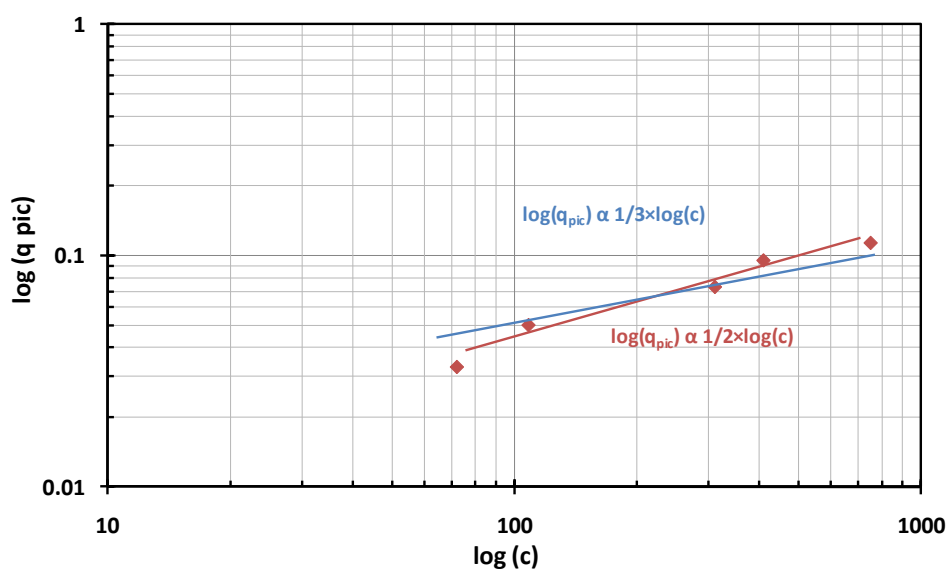


Figure 8 : Loi de gonflement de la solution d'imogolite 0.5M simple-paroi

Les cinq points forment une droite, dont la pente est plus proche de $1/2$ que de $1/3$. Or, une pente en $1/2$ est caractéristique d'une organisation en deux dimensions alors qu'une organisation en trois dimensions donnerait une pente $1/3$. La loi de gonflement indique donc bien que les nanotubes d'imogolites s'organisent en deux dimensions.

6.3.1.2.2 Décompression

Les trois dispersions précédemment comprimées à 10%, 20% et 30% de Dextran sont ensuite rediluées par stress osmotique contre une solution à 5% en Dextran. La Figure 9 donne les courbes de diffusion obtenues pour ces trois solutions rediluées.

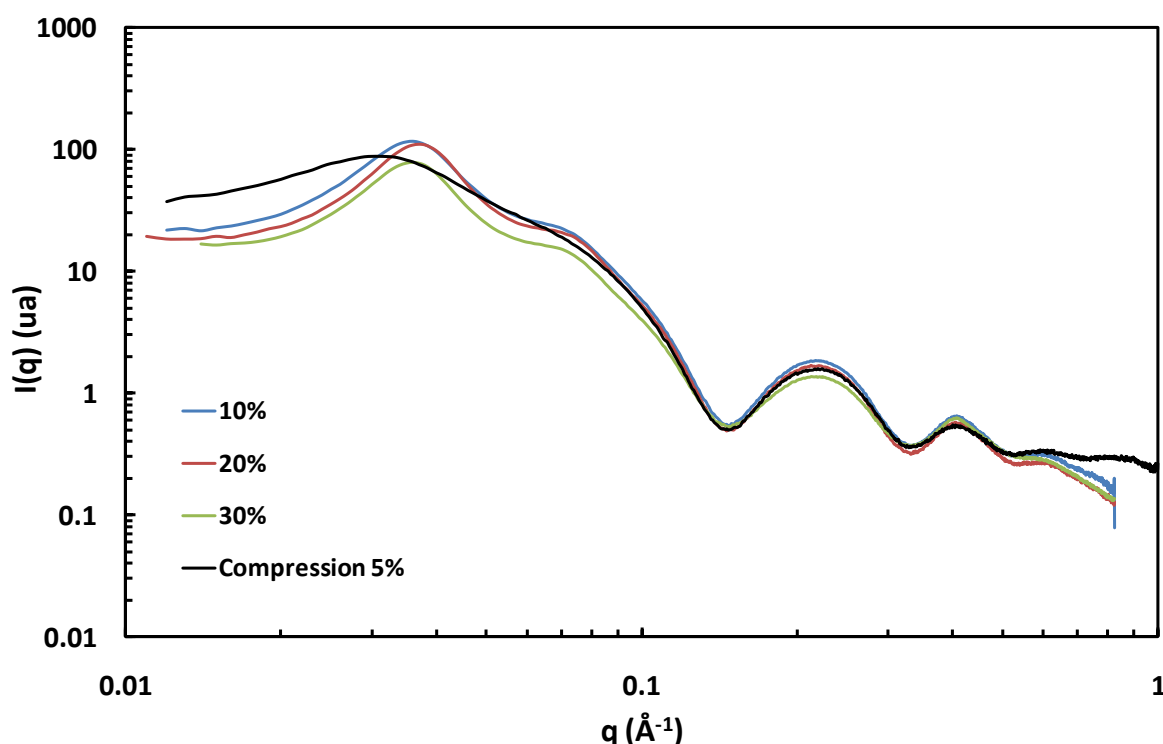


Figure 9 : Décompression osmotique des 3 solutions précédemment comprimées à 10%, 20% et 30% de Dextran. La courbe de compression 5% est également reportée pour comparaison

Toutes les membranes se regonflent aisément en présence de Dextran 5%. Les diagrammes de diffusion montrent que l'état final de décompression est le même quel que soit l'état initial. L'organisation des imogolites semble donc relativement réversible et le retour à l'état désorganisé se fait rapidement (le regonflement se fait en une nuit puis le volume varie peu).

La courbe noire représente les imogolites comprimées par du Dextran 5%. Dans l'hypothèse d'une totale réversibilité de la structuration, on s'attend à ce que cette courbe se superpose à celles de décompression. Or, la superposition n'est pas parfaite : le pic de structure à l'état décomprimé est plus fin et se situe à plus grand q que celui de l'état comprimé, ce qui indique que la concentration est légèrement supérieure après décompression. La solution de Dextran ayant servi à la compression et à la décompression est la même, et les temps d'équilibration sont strictement identiques dans les deux cas, cependant il est possible que la solution de départ pour la compression contienne encore

des sels résiduels non éliminés par la dialyse. Ces sels sont éliminés lors de la phase de compression, et sont donc absents dans la solution finale rediluée par décompression, amenant à une intensité diffusée qui diffère légèrement. De plus, s'il n'y a plus ces sels résiduels, les interactions tube-tube sont moins écrantées et le pic d'interaction visible à petit q est plus fin, ce qui est effectivement observé Figure 9.

Des mesures de concentration par pesée des 3 échantillons décompressés amènent à des concentrations de l'ordre de 83g/L, ce qui est légèrement supérieur à la concentration obtenue pour le 5% en compression (72.2g/L). Ceci confirmerait également que les solutions après compression à 5% et après décompression sont proches mais pas identiques.

6.3.1.3 Equation d'état d'une solution d'imogolites 1M simple-paroi

6.3.1.3.1 Loi de gonflement et pic de structure

L'expérience de compression par stress osmotique a été renouvelée à partir d'une solution plus concentrée d'imogolites 1M de structure simple-paroi. Une attention particulière a été fournie dans les mesures de concentration par pesée afin de gagner en précision : la pesée est effectuée sur le plus gros volume possible immédiatement en sortie de membrane de dialyse au moyen d'une micro balance de précision située dans une pièce à température et humidité contrôlée. La masse considérée est celle affichée au bout de quelques secondes, la stabilisation n'était jamais atteinte. La dispersion est mise à l'étuve immédiatement après puis au lyophilisateur pour évacuer l'intégralité de l'eau. La même opération est reproduite sur les cellules de rayons X : la quantité de matière introduite dans la cellule est pesée avant analyse, puis après analyse la cellule est mise à l'étuve dans son intégralité afin de doubler les mesures de concentration.

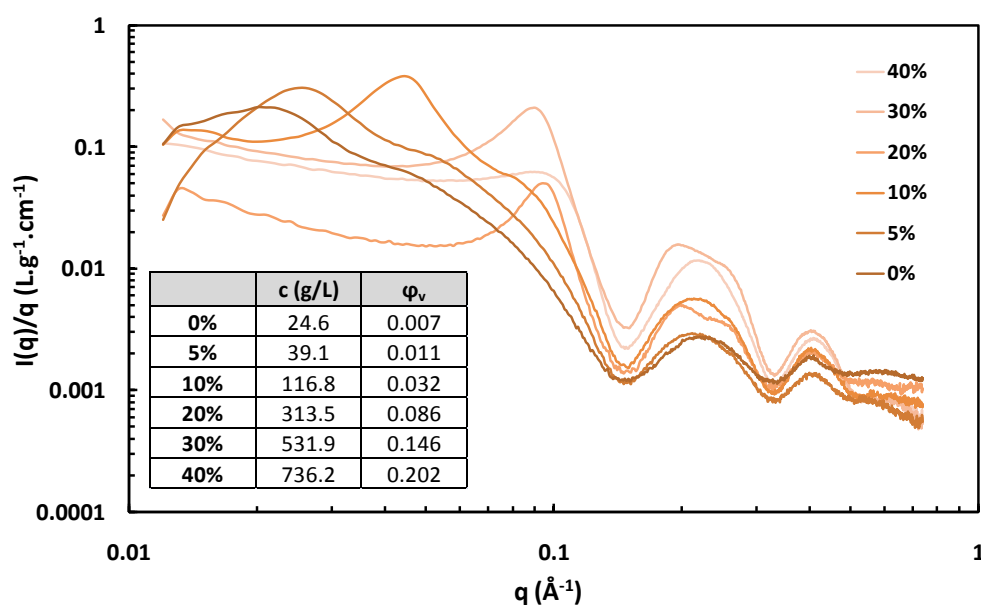


Figure 10 : Diagrammes SAXS après compression d'une solution d'imogolites 1M à différentes concentrations en Dextran. Le tableau donne les correspondances %en Dextran et concentration en nanotubes dans la solution en g/L et en fraction volumique

On observe de nouveau le déplacement vers les grands q du pic de structure ainsi que l'affinement de ce pic lorsque la concentration augmente. La mesure précise des concentrations par pesée, par densimétrie, et à partir des transmissions aux rayons X, permet de tracer la loi de gonflement (Figure 11), qui met en évidence une structuration à deux dimensions de par la pente en $1/2$. Le comportement des nanotubes d'imogolites lors de la concentration des solutions est donc reproductible.

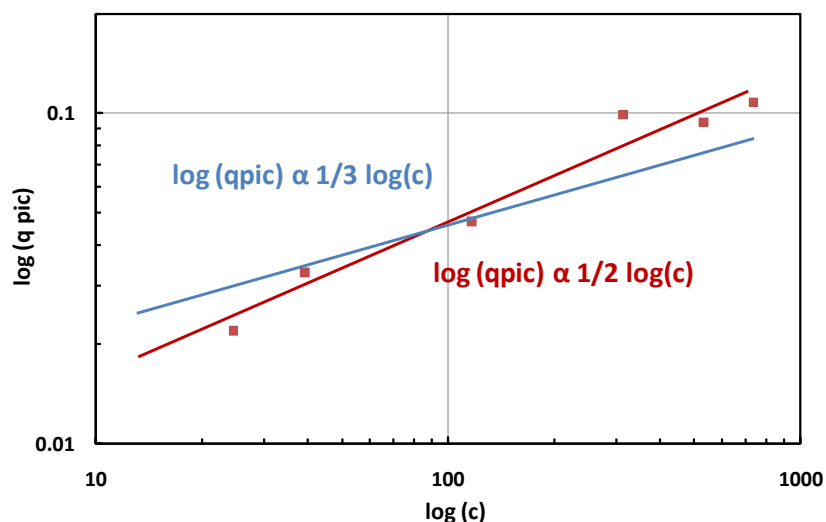


Figure 11 : Loi de gonflement pour la solution d'imogolites 1M simple-paroi

Nous avons ensuite cherché à reproduire l'intensité diffusée par le modèle des cylindres en interaction électrostatique présenté précédemment (section 6.2.1.1). On considère donc que les tubes font 28nm de long pour 4nm de diamètre et portent 7 sites de charge égale à 7. L'équilibre étant obtenu avec un réservoir de Dextran pur sans sel ajouté, on ne considère pas de sel ajouté et la force ionique est fixée par l'ensemble des contre-ions de ces charges pour la concentration en nanotubes considérée. Les résultats sont présentés Figure 12.

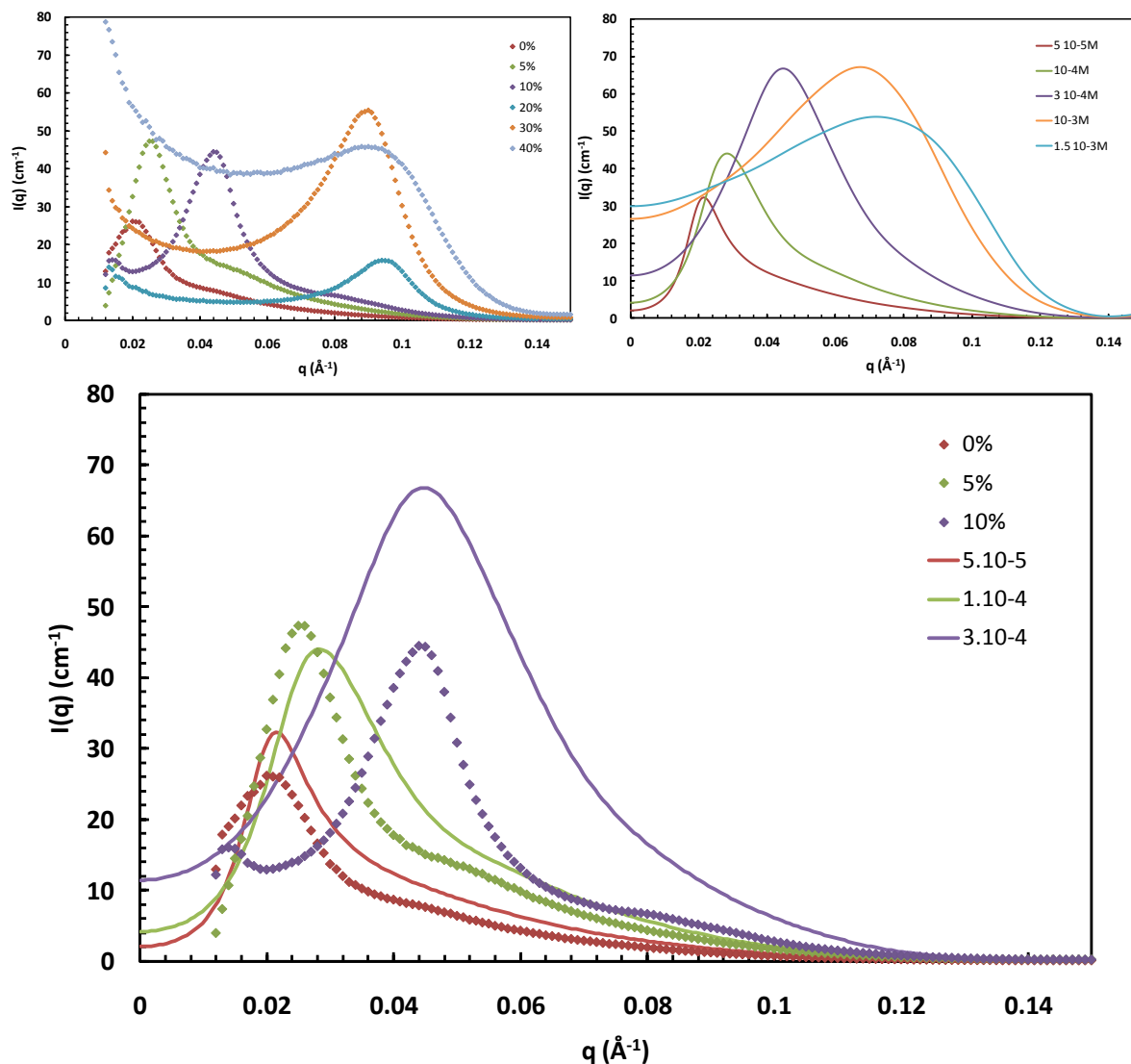


Figure 12 : Diagrammes de diffusion des solutions comprimées à différentes concentrations en Dextran et intensités calculées à différentes concentrations selon la méthode décrite précédemment (paragraphe 6.2.1).

Il est possible d'ajuster à peu près les plus faibles concentrations (0%, 5%), mais dès 10% en Dextran cet ajustement n'est plus possible. Ceci peut s'expliquer par le fait que le calcul n'est valable que tant que la phase reste liquide : dans le cas par exemple d'une transition vers une phase nématique, l'orientation des tubes au sein de la solution n'est plus isotrope, et le calcul doit être modifié en fonction. Le fait que l'ajustement du pic de structure ne soit plus possible au-delà de 10% peut donc indiquer la présence d'une transition isotrope-nématique vers ces concentrations. La présence et la localisation d'une éventuelle transition isotrope nématique sera étudiée paragraphe 6.3.3. Nous verrons alors qu'une telle transition n'aurait lieu que vers les concentrations de 40% en Dextran.

Le calcul effectué ici n'est donc pas limité par une transition de phase, et l'erreur peut provenir de l'approximation consistant à considérer les tubes comme une collection de sites de charge ponctuelle. Par ailleurs, les concentrations permettant le meilleur ajustement sont de 5×10^{-5} , 1×10^{-4} et 3×10^{-4} mol/L, soit 28.6, 57.1 et 171.4 g/L. Si l'on compare ces concentrations à celles mesurées

expérimentalement (respectivement 24.6, 39.1 et 116.8g/L), on remarque que la première valeur est cohérente, mais ensuite que l'imprécision augmente avec la concentration. Le pic de structure étant par principe une mesure du nombre d'objets (et non pas de leur masse), il est à nouveau possible que la polydispersité des nanotubes (qui n'est pas prise en compte dans le calcul) influe fortement sur les concentrations d'objets (en mol/L) à considérer et donc sur la concentration globale en g/L.

6.3.1.3.2 Mesure de la charge des tubes

La concentration en Dextran donne accès à la valeur de la pression osmotique entre les deux réservoirs de part et d'autre de la membrane, et l'on connaît par ailleurs la concentration en nanotubes dans la solution. Il nous est donc possible de tracer la loi de compression $\Pi/C_i=f(C_i)$ pour la solution d'imogolites 1M simple-paroi.

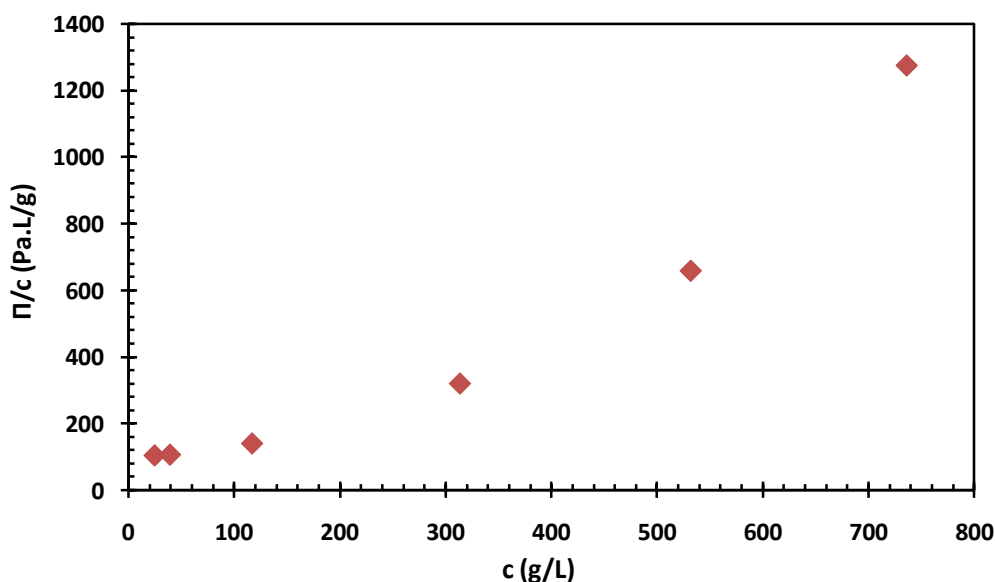


Figure 13 : Loi de compression $\Pi/c=f(c)$ pour une solution d'imogolites 1M concentrée par stress osmotique

Pour les faibles concentrations ($c < 100 \text{ g/L}$ ou $\phi_v < 0.027$), la courbe présente un plateau avec $\Pi/c = 100 \text{ Pa.L/g}$. Même si cette courbe pourrait être complétée par d'autres concentrations intermédiaires, en particulier afin de préciser la présence et la valeur de ce plateau, il est possible d'en extraire la valeur de la charge des tubes.

En effet, pour $c > 0$, la loi des gaz parfaits donne (Peyre, et al., 1997):

$$\frac{\beta \Pi}{N_a c} = \frac{1 + Z_{eff}}{M_n} \quad (8)$$

On peut estimer la masse molaire moyenne des tubes d'imogolite simple-paroi à $M_n = 570000 \text{ g/mol}$, ce qui donne une charge effective par tube $Z_{eff} = 23$. La charge mesurée de cette manière est plus

faible que celle utilisée pour l'ajustement du pic de structure ($Z_{\text{eff}}=49$). Il faut cependant noter que la charge de 49 utilisée précédemment correspond en fait à 7 sites de charge 7 chacun. La charge effective de 7 sphères accolées ne correspond pas forcément à la somme des charges effectives des sphères. Par ailleurs, le résultat $Z_{\text{eff}}=49$ a été obtenu pour des tubes majoritairement double-paroi alors que dans le cas présent il s'agit de tubes simple-paroi.

6.3.2 Structure et organisation à forte concentration

Une nouvelle série d'échantillons concentrés par stress osmotique d'une solution d'imogolites 1M a été caractérisée en diffusion sur la ligne BM02 (Figure 14). Sur cette série d'échantillons, la concentration en tubes au sein de la solution n'a pas pu être mesurée à cause des temps de transport avant acquisition des données. Il y a eu en effet plusieurs jours d'écart entre l'arrêt de la compression osmotique et l'acquisition des données (les solutions de Dextran ont été vidées avant le transport et les membranes transportées tel que, les cellules ayant été préparées sur place), ce qui implique que les dispersions ont eu le temps d'évoluer, et en particulier de perdre une partie de leur eau. Il ne sera donc pas possible pour ces échantillons de tracer les lois de gonflement et de compression.

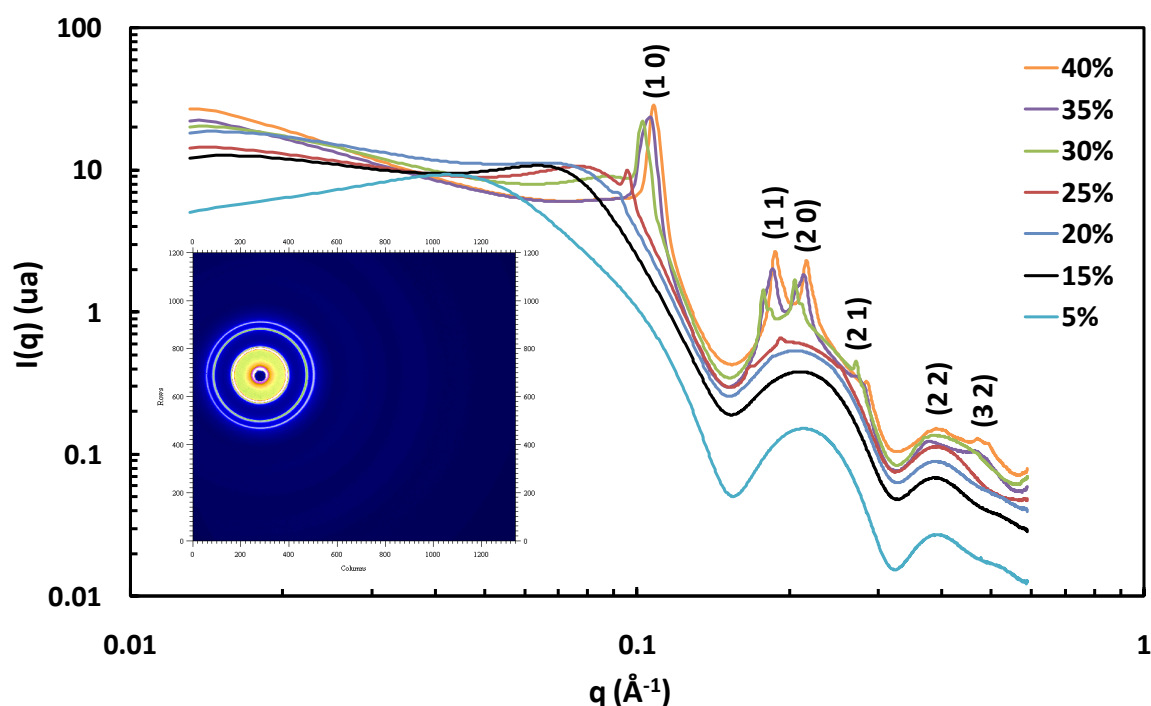


Figure 14 : Diagramme de diffusion d'une série de dispersions concentrées en nanotubes obtenues par compression osmotique d'une solution d'imogolites 1M.

Les deux échantillons à 5% et 15% présentent un pic d'interaction à petit angle (respectivement vers 0.5\AA^{-1} et 0.7\AA^{-1}), puis pour les concentrations plus élevées on note l'apparition de pics de structure fins, et ce jusqu'au 6^{ème} ordre dans les cas 35% et 40%. Par ailleurs, on remarque pour les plus fortes

concentrations un dédoublement de certains de ces pics de structure. Malgré l'absence de mesure de concentration et donc malgré la mauvaise connaissance de l'état exact des dispersions analysées, cette série d'échantillons s'avère ainsi particulièrement intéressante en raison de la résolution et de la finesse des pics de structure, permettant une analyse détaillée de l'organisation des nanotubes.

Le relevé des positions de ces différents pics de structure est donné Tableau 3.

Tableau 3 : Relevé des positions des pics de structure visibles Figure 14. Pour chaque pic sont donnés la position $q(\text{pic})$ en \AA^{-1} , le rapport $q(\text{pic})/q(10)$, ainsi que les rapports théoriques dans le cas d'un réseau hexagonal 2D et du réseau monoclinique proposé par Mukherjee (Mukherjee, et al., 2005).

	20%		25%		30%		35%		40%		Hex 2D	Mono.
	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})/q(10)$	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})/q(10)$	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})/q(10)$	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})/q(10)$	$q(\text{pic})$	$q(\text{pic})/q(10)$	$q(\text{pic})/q(10)$
1 0	0.0928	0.0966		0.1048		0.1064		0.1086			1	1
1 1		0.1664	1.723	0.1784	1.702	0.18	1.692	0.1877	1.728		1.73	1.259
				0.1844	1.760	0.1849	1.738					
2 0		0.192	1.988	0.2051	1.957	0.2068	1.944	0.2166	1.994		2	X
				0.2122	2.025	0.2133	2.005					
2 1		0.2531	2.620	0.2716	2.592	0.2743	2.578	0.3206	2.952		2.65	2.518
						0.283	2.660					
3 0						X		X			3	X
2 2						0.3803	3.574	0.399	3.674		3.46	3.824
4 0						X		X			4	X
3 2						0.4703	4.420	0.4735	4.360		4.36	4.337
						0.4914	4.618	0.4946	4.554			

On s'intéresse tout d'abord à la position relative des pics. Celle-ci peut être comparée aux positions théoriques que l'on peut calculer pour différents réseaux, comme par exemple le réseau hexagonal 2D déjà rencontré préalablement (paragraphe 6.2.2.1) ou encore le réseau monoclinique identifié par Mukherjee (Mukherjee, et al., 2005). Pour un réseau hexagonal 2D, ce rapport est donné par la relation Figure 15.

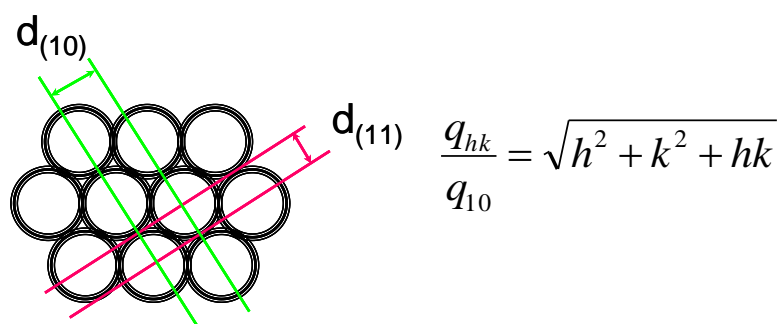


Figure 15 : Réseau hexagonal 2D et rapport de position des pics de structure

La comparaison des valeurs expérimentales de ce rapport q_{hk}/q_{10} avec les valeurs théoriques des deux réseaux présentés montre que le réseau monoclinique identifié par Mukherjee n'est pas du tout cohérent avec la position des pics de structure. Les valeurs sont en revanche parfaitement en accord avec un arrangement hexagonal 2D, et ce jusqu'au 7^{ème} ordre. Les nanotubes d'imogolite s'arrangent donc selon un réseau hexagonal 2D. On n'observe pas les deux pics correspondant aux

plans (30) et (40). Ces pics devraient être présents respectivement à 0.2784 \AA^{-1} et 0.3712 \AA^{-1} . Mais ils sont proches d'un minimum des oscillations larges, dues aux tubes individuels (voir Figure 14). Leurs très faibles intensités sont donc attribuées au facteur de forme et non au facteur de structure.

Une fois le réseau identifié, il est possible de calculer son paramètre de maille a de ce réseau hexagonal. Il est donné pour chaque pic par la relation :

$$a = \frac{4\pi\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{q_{hk}\sqrt{3}} \quad (9)$$

Les valeurs du paramètre de maille calculées à partir de chaque pic de structure pour les différentes concentrations en Dextran sont données Figure 16.

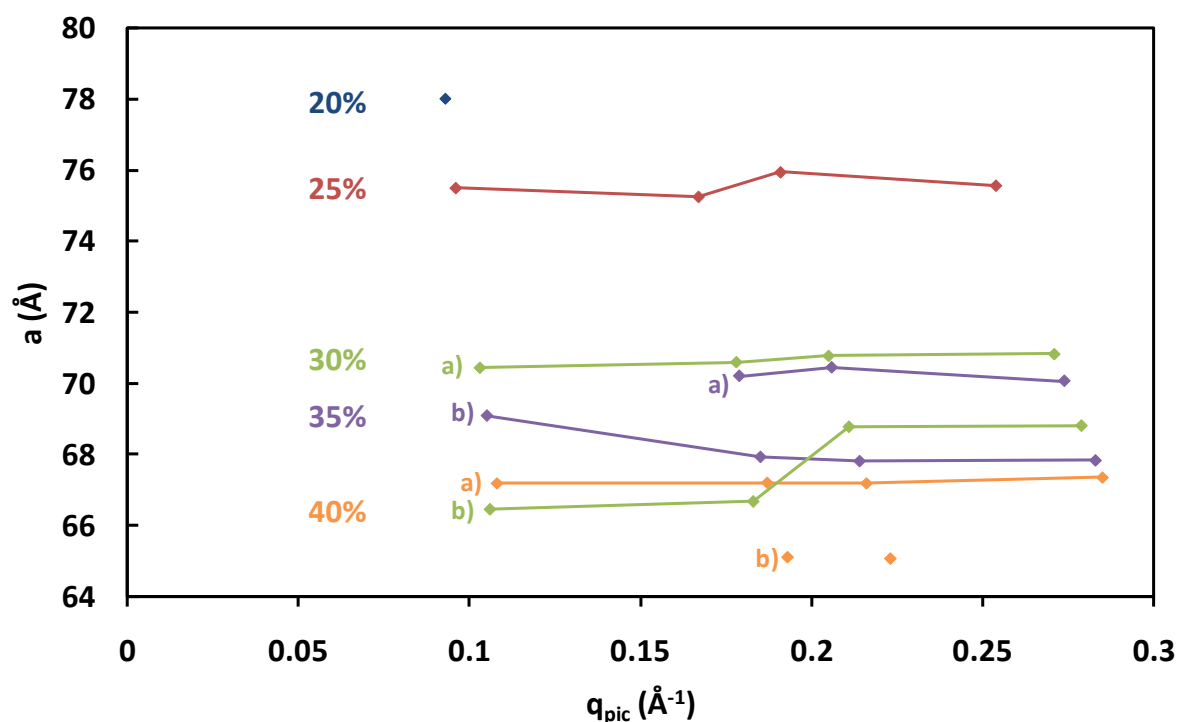


Figure 16 : Paramètre de maille calculé à partir des différents pics de structure pour chaque concentration en Dextran

Le paramètre de maille diminue lorsque la concentration augmente, ce qui indique que les tubes se rapprochent. Le paramètre de maille représente en effet la distance des centres de tubes les uns par rapport aux autres. Par ailleurs, ces tubes sont simple-paroi et leur rayon externe vaut 19.2 \AA , on peut donc considérer qu'ils se touchent lorsque la valeur de a atteint $2 \times 19.2 = 38.4 \text{ \AA}$. Ici, les tubes se rapprochent lorsque la concentration au sein de la dispersion augmente, sans jamais atteindre le contact pour autant. L'espace entre deux tubes côte à côte varie de 28.8 \AA (cas concentré 40%) à 39.6 \AA (cas le plus dilué à 20%), laissant la place pour l'adsorption de couches d'eau en surface. La grande distance intertube même pour des échantillons très comprimés provient vraisemblablement d'une forte répulsion électrostatique entre les tubes. Celle-ci est aussi en accord avec la réversibilité de la compression observée dans le cas 0,5M.

Dans le cas présent, l'intégralité des tubes présents en solution s'organisent en fagots, alors que dans le cas de la concentration 1M non comprimée présenté dans la section 6.2.2, l'arrangement en fagots était déjà observé mais uniquement pour une fraction mineure des nanotubes. On note d'ailleurs que les distances intertubes ne sont pas du tout les mêmes : elle vaut 28.8Å dans le cas le plus concentré (40%) alors qu'elle était de 18.7Å dans le cas 1M évoqué au préalable. Il ne s'agit donc pas du même processus d'organisation.

D'autre part, on remarque pour les trois concentrations les plus élevées la présence de deux populations correspondant au dédoublement des pics de structure évoqué préalablement. Ce dédoublement définit deux positions pour un même pic, ce qui conduit au calcul de deux paramètres de maille différents.

A partir de ces valeurs de paramètre de maille, il est possible de calculer les $S(q)$ théoriques dans l'approximation homogène (Figure 17). Nous l'avons réalisé simplement, sur la base sur formalisme présenté dans la section 3.4.3, en introduisant un terme d'agitation thermique important car les nanotubes sont dans un liquide. Ce calcul nécessite donc quatre paramètres : le paramètre de maille a , le nombre de tubes par fagot N , le nombre d'atomes dans la circonférence et le paramètre de Debye-Waller permettant de rendre compte de l'atténuation des pics de diffraction à cause de l'agitation thermique.

Le meilleur ajustement est de nouveau obtenu pour 20 atomes de Ge sur la circonférence, c'est-à-dire pour des tubes de diamètres similaires à ceux présents isolés et qui contribuent aux oscillations larges. Le facteur de Debye-Waller semble diminuer quand la pression osmotique augmente et que les tubes se rapprochent, ce qui est le résultat attendu. Le dédoublement des pics pour les fortes pressions osmotiques nous conduit à déterminer deux paramètres de maille qui diffèrent d'environ 2Å. Or, la différence de diamètres entre tubes avec 20 et 21 atomes de Ge sur la circonférence (1.5Å) est du même ordre de grandeur. Ceci nous conduit à supposer que les tubes s'organisent entre eux s'ils ont exactement le même diamètre : des tubes de diamètres différents ségrègent en fagots distincts. Ce résultat préliminaire est extrêmement intéressant : il ouvre la voie à un possible tri entre nanotubes de diamètres très voisins et il peut nous permettre de caractériser finement la très faible polydispersité des nanotubes d'imogolite.

D'autre part, il est possible grâce à ce calcul de déterminer les proportions relatives des deux phases. Ces proportions dépendent de la concentration et valent respectivement 70%/30%, 36%/64% et 77%/23% pour 40%, 35% et 30%. On remarque ainsi que la variation avec la concentration n'est pas monotone. Ceci peut être lié au fait que de par la taille du faisceau (200×200µm) par rapport à celle des fagots ($N=199$ tubes espacés de 70Å environ les uns des autres), la zone de l'échantillon exposée n'est pas forcément représentative de son ensemble. Il faudrait considérer plusieurs images prises en différentes zones de l'échantillon afin d'extraire cette proportion relative avec une meilleure précision.

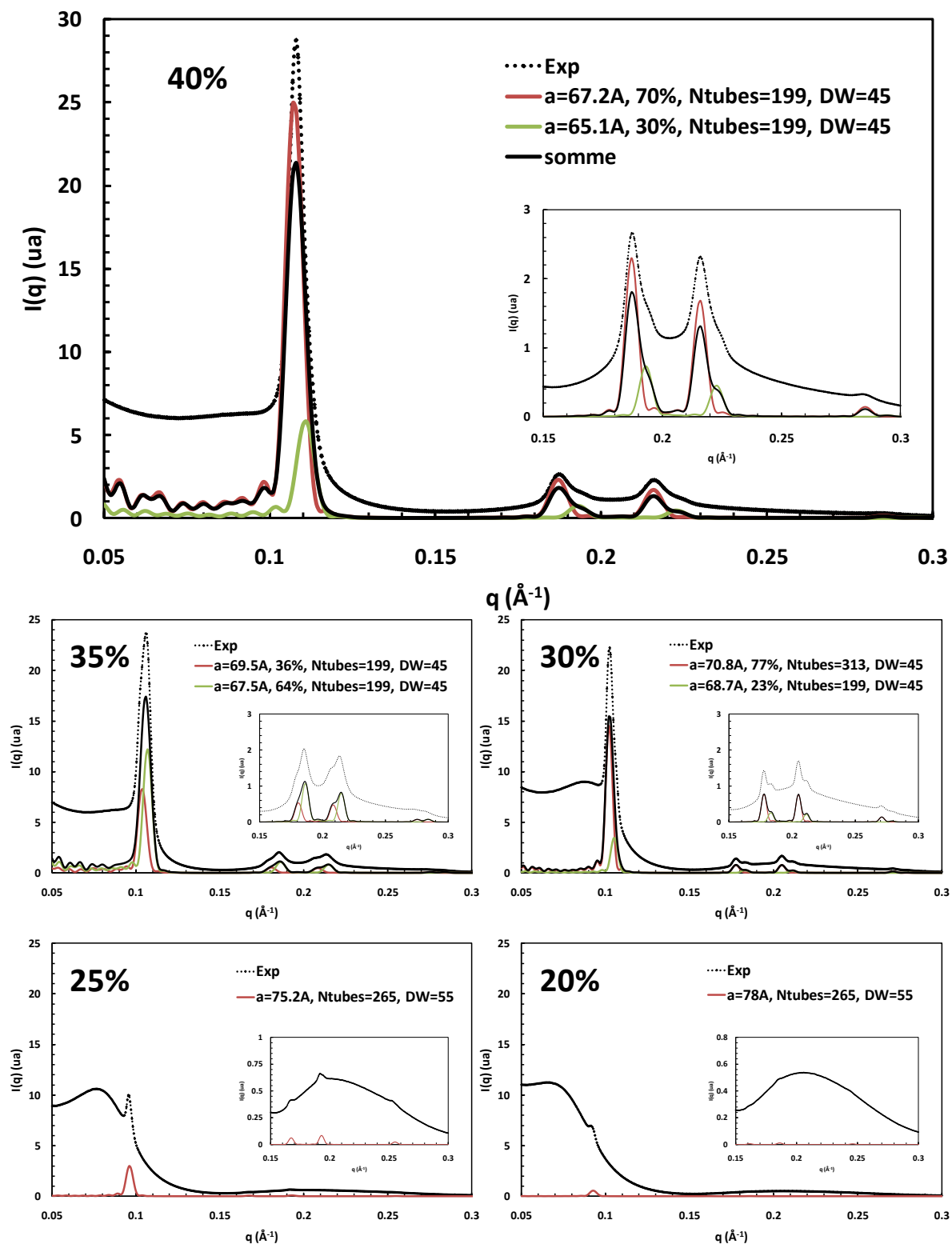


Figure 17 : Facteurs de structure expérimentaux et calculés pour les différentes concentrations en Dextrans. Les paramètres utilisés pour chaque calcul (paramètre de maille a , % en nombre de la famille considérée, nombre de tubes par fagot Ntubes et facteur de Debye-Waller DW) sont reportés sur la courbe associée.

6.3.3 Transition isotrope-nématique dans les Ge-imogolites

Lors de précédentes études sur l'organisation des Si-imogolites pour des applications dans le domaine des cristaux liquides, il a été montré que ces nanotubes s'organisaient naturellement en phases nématiques (Gabriel, et al., 2000). La transition de phase s'effectue pour des fractions volumiques supérieures à $4 \times D/L$ d'après la loi d'Onsager.

Les Ge-imogolites présentent également une tendance naturelle à s'organiser lorsque la concentration augmente. Afin de localiser une éventuelle transition de phase isotrope-nématique, une solution d'imogolites 0.5M simple-paroi ($R=1.5$) a été concentrée par microfiltration sur membrane 10kDa puis laissée à reposer. La solution initiale contient 17.3g/L de tubes ($\phi_v=0.005$) simple-paroi et a été concentrée de 2 à 5 fois (Figure 18).



Figure 18 : Image de solutions d'imogolite 0.5M SW ($\phi_v=0.005$) concentrée de 2 à 5 fois, après 1 semaine de repos.

Les solutions obtenues sont de plus en plus visqueuses lorsque la concentration augmente. Dès 0.015 de fraction volumique, un gel se forme, ce qui est visible sur les photos par l'emprisonnement de bulles d'air provenant de la forte agitation nécessaire à la microfiltration. Ces bulles deviennent particulièrement gênantes pour la concentration la plus élevée, car elles occupent tout le volume, et il est difficile de les éliminer.

Aucune de ces solutions n'est biréfringente, ce qui indique l'absence d'une organisation en phase nématique. D'après la loi d'Onsager, cette transition est attendue pour $\phi=4 \times 3/60=0.2$. Il faudrait donc concentrer la solution initiale plus de 40 fois pour espérer observer une telle transition, ce qui n'est pas possible par microfiltration en raison de la présence de ces bulles.

Par stress osmotique il serait possible d'atteindre de telles concentrations, on remarque d'ailleurs que pour 40% en Dextran on obtenait des solutions de concentration de l'ordre de 0.2. Cependant, dès que la solution est prélevée de la membrane, elle sèche très rapidement. Il faudrait donc pouvoir tester la biréfringence à l'intérieur de la membrane afin de visualiser une éventuelle phase nématique, ce qui n'est pas possible pour le moment avec le matériel dont nous disposons.

Nous n'avons pas pu localiser de phase nématique pour les Ge-imogolites. Ceci est principalement lié à leur faible rapport d'anisotropie ($L/D=5$ pour les double-paroi et 20 pour les simple-paroi) qui déplace la transition isotrope-nématique vers des concentrations très élevées. Les Ge-imogolites semblent donc être de mauvais candidats cristaux liquides.

6.4 Séchage contrôlé

6.4.1 Films minces

La réalisation de films minces peut se faire par évaporation rotative de la solution, l'organisation des tubes étant alors engendrée par le mouvement rotatif. Un petit volume d'une solution d'imogolites 0.25M (double-paroi) a été séché par évaporation rotative sous vide et à température ambiante. Le film obtenu est analysé en diffusion par transmission (Figure 19).

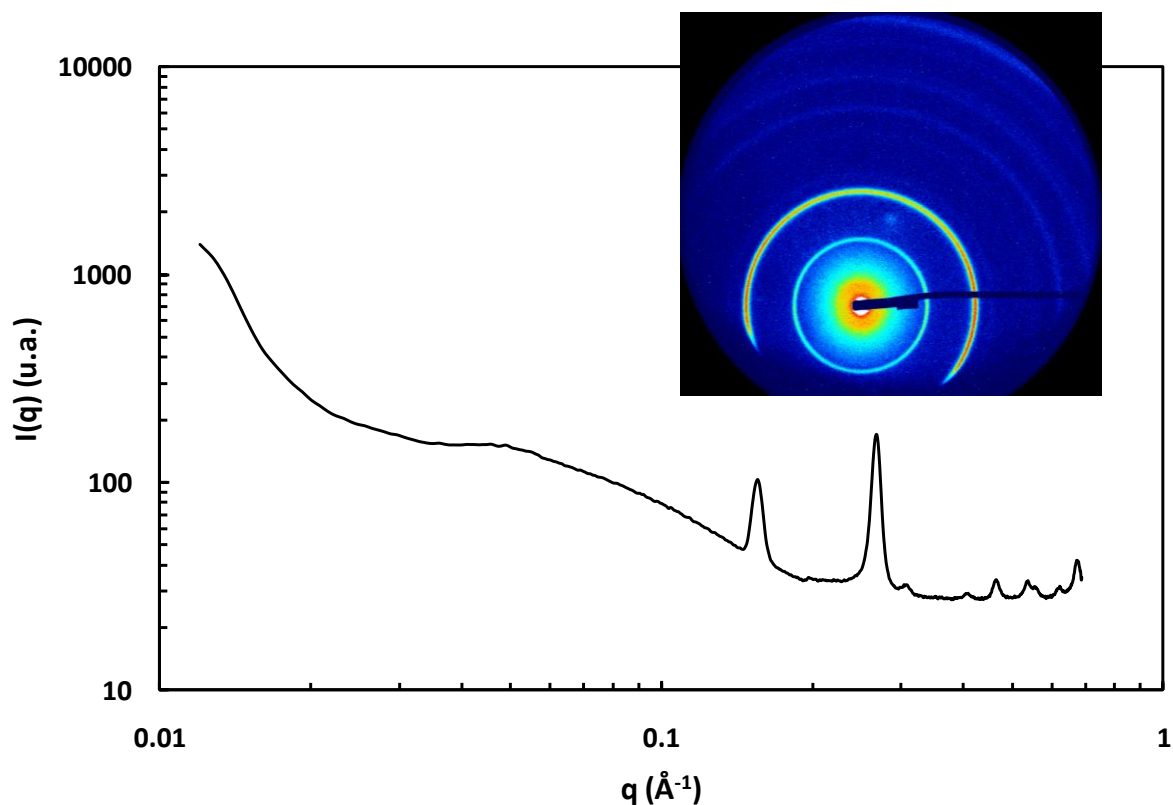


Figure 19 : Image de diffusion et diagramme après regroupement d'un film d'imogolites 0.5M SW séchées par évaporation rotative

Sur l'image comme sur le diagramme on voit nettement la présence de pics de structure liés à l'organisation des tubes lors du séchage. La position relative de ces pics successifs révèle une nouvelle fois une organisation en réseau hexagonal 2D avec un paramètre de maille déduit du premier pic $a=47,0\text{\AA}$. Les tubes sont donc très proches avec un espacement inter-tube de 4\AA , laissant la place à seulement une ou deux couches d'eau. Cette distance est beaucoup plus faible que dans le

cas plus comprimés des échantillons obtenus par stress osmotique. Finalement, on peut noter que les anneaux de diffusion sont homogènes montrant qu'il n'y a pas de cristallite orienté de grande taille dans le film.

Le même type de figure peut être obtenu pour des films d'imogolites issus du séchage lent d'une goutte d'une dispersion d'imogolites à température et pression ambiante. Cependant, ces différentes méthodes de séchage sont à optimiser avant de pouvoir étudier l'organisation des tubes au sein de ces films. Dans tous les cas, ces quelques essais ont permis de montrer qu'il était relativement facile de fabriquer des films à base d'imogolite dont l'organisation au sein du film est liée soit au mouvement de l'évaporateur rotatif soit aux forces de capillarité lors du séchage isotrope de la goutte.

6.4.2 Spray

L'organisation en trois dimensions des nanotubes d'imogolites a quant à elle été expérimentée grâce à un montage de spray-drying dont le schéma représentatif est donné Figure 20.

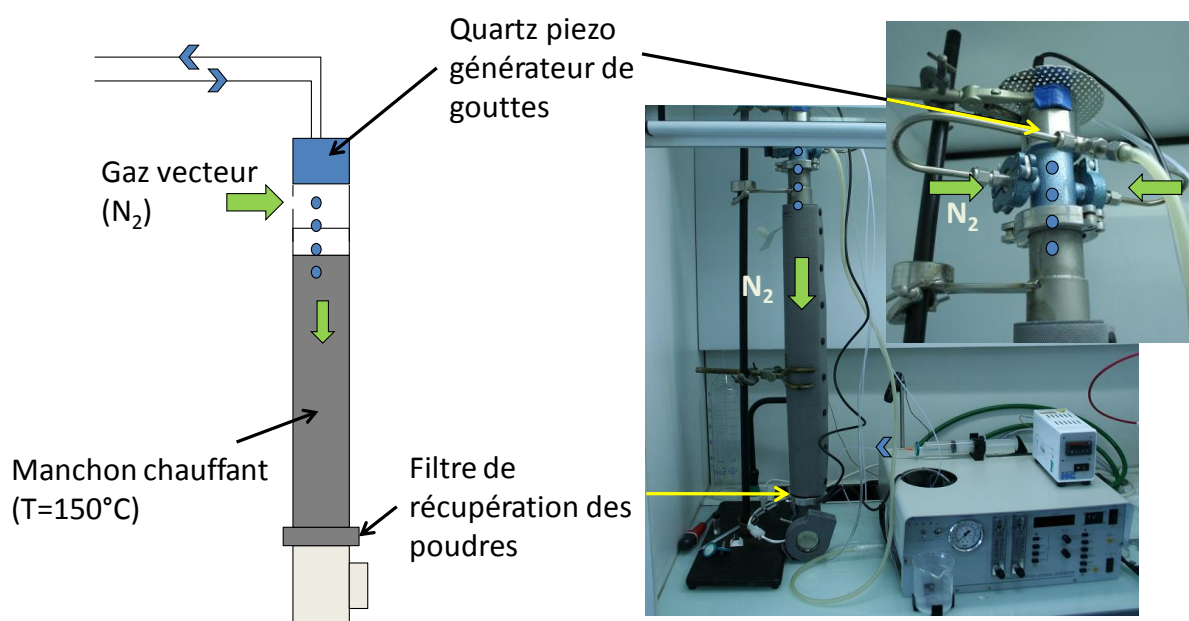


Figure 20 : Montage de spray-drying

La solution d'imogolites est injectée en haut de la colonne en microgouttes de diamètre $40\mu\text{m}$ générées au moyen d'un quartz piezo oscillant à une fréquence déterminée. Un gaz vecteur entraîne ces microgouttes le long de la colonne chauffée à 150°C afin d'évaporer l'eau des gouttes, puis en bas de la colonne un filtre permet la récupération des poudres obtenues après séchage complet des gouttes.

Les poudres d'imogolites ont été synthétisées en utilisant des débits de 5cc/min pour la dispersion et 10L/min pour le gaz vecteur, avec un quartz piezo oscillant à une fréquence de 60.85kHz et une

vitesse d'injection de 8,1cm/s. Dans ces conditions, il faut de 2 à 4h pour passer 50mL d'imogolites. Les poudres sont récoltées après refroidissement de la colonne et analysées en microscopie électronique à balayage (MEB).

Deux poudres ont ainsi été générées : une à partir d'imogolites simple-paroi (0.5M R1.5) et une à partir d'imogolites double-paroi (0.5M R2.5), dont les clichés MEB sans métallisation préalable sont donnés Figure 21.

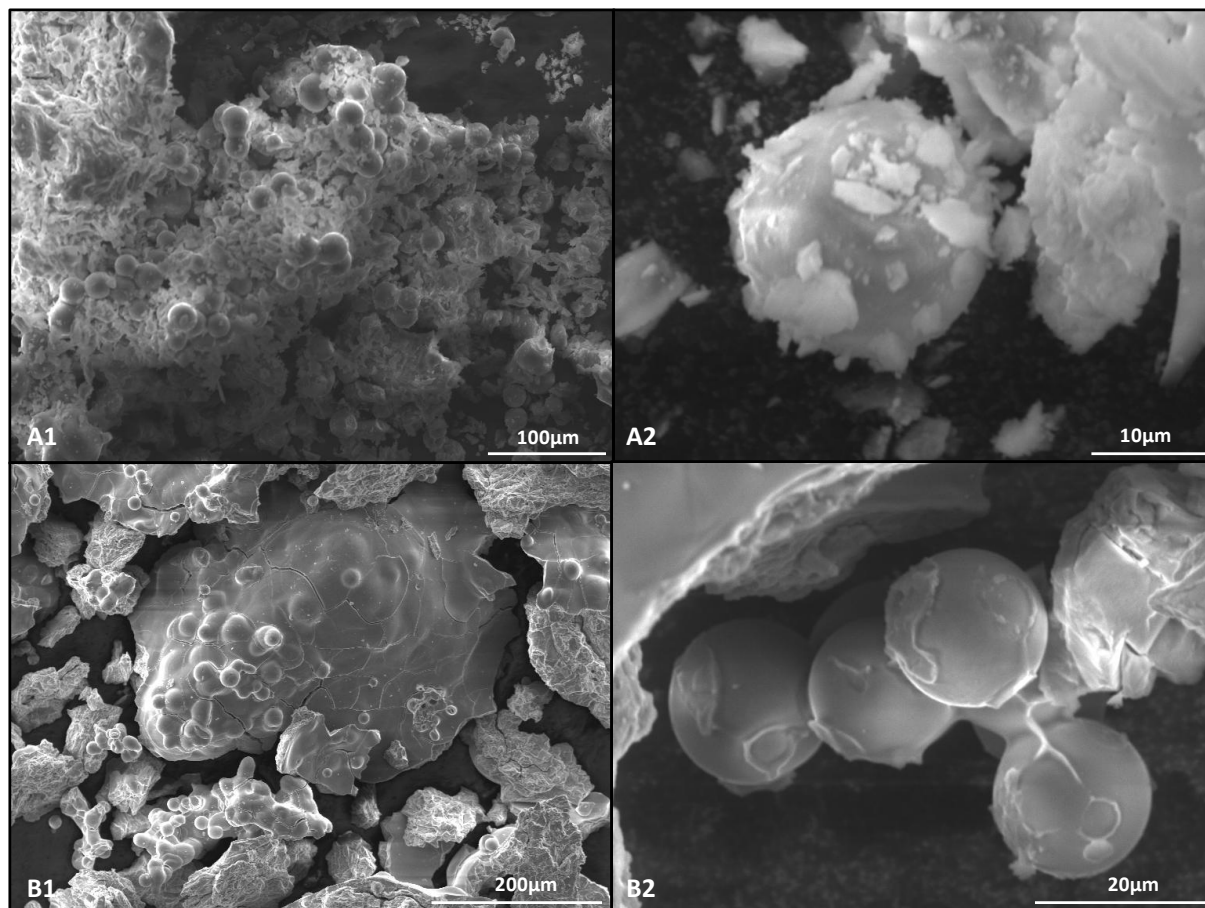


Figure 21 : Images MEB d'un spray d'imogolites SW (A) et DW (B)

Les images à faible grossissement (A1 et B1) mettent en évidence la présence de billes d'environ 20µm de diamètre au sein d'agrégats. Les images à plus fort grossissement (A2 et B2) permettent de mieux distinguer ces billes. Celles-ci semblent relativement monodisperses autour du diamètre 20µm et ne présentent pas de défaut visible tels que des cavités. Leur surface apparaît comme lisse alors qu'on s'attendrait à voir les tubes d'imogolites, mais on est ici à la limite de la résolution pour les observer étant donné leurs faibles dimensions (quelques nm de diamètre, soit 10^4 fois plus petits que les billes visibles sur les images).

Pour des gouttes d'un diamètre de 40µm et une solution à 20g/L, la taille minimum attendue pour les grains est de $40 \times (\varphi_v)^{1/3} = 6.8\mu\text{m}$. Les grains observés sont plus gros, ce qui signifie que leur volume

contient une partie non occupée par les tubes, par exemple au centre du grain (grain creux) ou encore entre les tubes (porosité).

La présence d'agrégats peut être due à des conditions de séchage mal optimisées. En effet, si les gouttes ne sont pas totalement sèches lorsqu'elles arrivent sur le filtre, l'eau restante lie les billes entre elles et peut former ces agrégats. Il ne s'agit ici que des premiers tests de spray-drying de dispersions d'imogolites, et une amélioration du système de chauffage serait à effectuer pour de futurs tests afin de résoudre ce phénomène d'agrégation.

Cependant, ces premières images montrent qu'il est possible d'organiser les nanotubes d'imogolites en grains de taille micrométrique. Ce résultat est particulièrement intéressant dans des optiques d'application, tant pour l'utilisation de ces structures en tant que telles que pour le conditionnement des nanoparticules. Au sujet de ce second point, il faut voir que la multiplication des applications faisant appel à des nanoparticules a été accompagnée d'études sur la toxicité de ces nanoparticules, très volatiles et facilement inhalables et ingérables. Le fait de les organiser en grains micrométriques permet de s'affranchir de la toxicité liée à leur taille nanométrique, pour ensuite recouvrer leurs propriétés spécifiques à cette taille dès qu'elles sont redispersées dans un solvant, l'eau ici en l'occurrence. La possibilité d'organiser les nanoparticules en grains de taille supérieure de manière réversible est ainsi une propriété recherchée dans le développement des nanoparticules. Dans le cas des imogolites, la quantité de poudre synthétisée ne nous a pas permis de tester cette réversibilité.

6.5 Conclusions

Les nanotubes d'imogolites présentent une tendance naturelle à s'organiser, dès que la concentration devient importante, lorsqu'ils sont séchés ou encore au sein des gouttes du spray. Cette organisation se fait en fagots selon un réseau hexagonal 2D et apparaît comme relativement réversible. L'organisation dans d'autres conditions a également été testée, par exemple sous champ électrique, mais sans effet majeur d'alignement des imogolites.

A forte concentration, les solutions de nanotubes gélifient et sont peu stables dans le temps, essentiellement en raison de l'évaporation rapide de l'eau. Il en résulte des difficultés pour la caractérisation de ces phases concentrées, et en particulier aucune organisation de type phase nématique n'a pas pu être mise en évidence à ce jour. Cependant, les solides formés à partir du séchage (contrôlé ou non) de solutions d'imogolites sont souvent biréfringents, et il en est de même dans certains cas isolés pour des solutions vieilles. La possibilité d'avoir des phases nématiques pour les Ge-imogolites n'est donc pas totalement exclue.

Beaucoup de protocoles utilisés ici sont à optimiser, en particulier pour l'organisation contrôlée en deux et trois dimensions. Pour la formation de membranes, il est nécessaire de pouvoir changer la nature de la surface des imogolites, qui naturellement sont hydrophiles à l'intérieur et à l'extérieur, par exemple en modifiant les réactifs utilisés lors de la synthèse pour introduire des groupements hydrophobes à l'intérieur des tubes. Ceci permettrait une différence de réactivité et d'affinité entre surface interne et surface externe, et ainsi le développement de techniques de séparation ou de filtration. En ce qui concerne le spray, le fait de pouvoir former des grains micrométriques à partir de

nanoparticules constitue une piste intéressante dans l'optique de fabriquer des poreux à taille calibrée dans cette gamme de taille, mais il est nécessaire d'optimiser le mode de séchage des gouttes afin d'éviter l'aggrégation sur le filtre et d'obtenir des grains monodisperses. Par la suite, il devrait être possible de contrôler le mode d'organisation des nanotubes dans la goutte en faisant varier les débits du gaz vecteur et d'injection ou encore la concentration en nanotubes dans la solution en entrée. La possibilité de redisperser les nanoparticules contenues dans le grain constituerait également un point à étudier.

Ces premiers résultats sur l'organisation des nanotubes de Ge-imogolite sont encourageants. Le développement d'applications faisant appel aux propriétés de ces nanotubes nécessite avant tout une optimisation des protocoles expérimentaux et une meilleure compréhension du comportement des dispersions concentrées mais sont prometteurs pour ces nanotubes qui ont jusqu'ici été dans l'ombre des autres nanotubes inorganiques et peu développés en raison de la maîtrise partielle de leur structure et de leur synthèse.

6.6 Bibliographie

Gabriel J. C. et Davidson P. New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties [Revue] // Advanced Materials. - [s.l.] : Wiley-V C H Verlag Gmbh, 2000. - Vol. 12. - pp. 9--+.

Mukherjee S., Bartlow V. A. et Nair S. Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions [Revue] // Chemistry Of Materials. - [s.l.] : Amer Chemical Soc, 2005. - Vol. 17. - pp. 4900-4909.

Onsager L. The Effects Of Shape On The Interaction Of Colloidal Particles [Revue] // Annals Of The New York Academy Of Sciences. - [s.l.] : New York Acad Sciences, 1949. - Vol. 51. - pp. 627-659.

Peyre V. [et al.] Stability of a nanometric zirconia colloidal dispersion under compression: Effect of surface complexation by acetylacetone [Revue] // Journal Of Colloid And Interface Science. - [s.l.] : Academic Press Inc Jnl-Comp Subscriptions, 1997. - Vol. 187. - pp. 184-200.

Conclusion

Les études menées dans le cadre de cette thèse ont permis de mieux comprendre la structure et le comportement des nanotubes de Ge-imogolite, analogues aux imogolites classiques. Beaucoup de résultats datent des premières études sur les Si-imogolites, c'est-à-dire dans les années 1980. Nous nous sommes intéressés au Ge-imogolites car il existe aujourd'hui une voie de synthèse en régime concentré qui permet de nouvelles caractérisations (en phase liquide). Etant données l'analogie entre Ge-imogolites et Si-imogolites, nombres de résultats obtenus sur les analogues au Ge sont transposables aux Si-imogolites et permettent donc de revisiter les données des années antérieures.

La mise en évidence d'une dualité de la structure (simple-paroi ou double-paroi) des nanotubes synthétisés au cours de cette thèse implique la révision des résultats antérieurs à cette découverte afin de préciser s'ils sont valables pour l'une ou l'autre des deux structures. De plus, cela permet d'envisager les études actuelles et à venir sous un œil nouveau. Les nanotubes présentent en effet des différences de comportement selon qu'ils sont simple-paroi ou double-paroi : en terme de longueur et de rapport d'anisotropie par exemple, mais également en ce qui concerne leur point de charge nulle ou encore leur cinétique de croissance. Il sera donc nécessaire de s'assurer pour chaque nouvelle synthèse d'imogolites de la maîtrise de la structure. Plus qu'une contrainte, cela peut également donner accès à des applications différentes selon que l'on a des tubes simple-paroi ou double-paroi, et étendre ainsi leur champ d'applications. Par exemple, les tubes double-paroi sont plus solides et pourraient être envisagés comme gaine isolante pour des nanocâbles dont la partie conductrice serait constituée de nanotubes de carbone. Les tubes simple-paroi seraient quant à eux probablement trop fragiles pour ce type d'application. En revanche, ces derniers présentent un rapport d'anisotropie beaucoup plus élevé (de l'ordre de 15 contre 5 pour les double-paroi) ce qui présente un avantage pour étudier leur organisation.

Au cours de cette thèse, trois axes d'étude se sont dessinés à partir de cette mise en évidence d'une structure double-paroi. Le premier a été de comprendre comment deux structures stables peuvent exister, et comment ajuster la synthèse de manière à obtenir l'une ou l'autre de ces deux structures. Il s'est avéré que les charges des tubes jouaient probablement un rôle non négligeable, bien que peu étudié jusqu'ici, dans la maîtrise de la structure. Des forces électrostatiques s'établissent au sein des solutions d'imogolite et rentrent ainsi en concurrence avec les autres forces en présence, telles que les forces mécaniques liées à la courbure des nanotubes. L'amplitude de ces forces est dépendante du milieu (concentration en ions) et de la géométrie, et même si les premiers calculs ne permettent pas de proposer d'explication pour la formation des tubes double-paroi, il serait intéressant d'exploiter cette piste afin de mieux comprendre les différentes interactions s'établissant dans les solutions d'imogolite et ainsi de mieux maîtriser le système. Un moyen de maîtriser la structure finale des tubes a été démontré au cours de ce travail. Par une variation du rapport d'hydrolyse lors de la réaction initiale de synthèse, il est en effet

possible de former des tubes simple-paroi ou double-paroi quelle que soit la concentration considérée. En l'état actuel des choses, les résultats ne sont cependant pas toujours reproductibles, et d'autres facteurs tels que la concentration en contre-ions en solution pourraient être considérés afin d'accroître cette maîtrise de la structure. Une étude systématique de la structure obtenue en fonction du fond salin pourrait ainsi être menée afin de généraliser les premiers résultats obtenus par dialyse des solutions de précurseurs.

La cinétique de croissance des nanotubes de Ge-imogolite a été le second axe d'étude. Tout d'abord, la structure des précurseurs, ou protoimogolites, a mieux été définie, levant de cette manière une partie de l'ambiguïté existant dans la littérature à ce sujet. A partir de cette structure des protoimogolites, un modèle de croissance a été développé et confronté à des résultats de suivi *in situ* de croissance par diffusion des rayons X et par microscopie AFM. Ce modèle, construit en deux étapes à partir du repliement des précurseurs en petits tubes se collant ensuite bout-à-bout, permet de prédire la longueur moyenne des tubes et les variations d'intensité diffusée au cours du temps, et ce pour les deux structures simple-paroi et double-paroi. Il ne propose en revanche qu'un seul mécanisme pour les deux structures, et peut être mis en défaut sur les temps très longs car ne prend pas en compte l'encombrement stérique lié aux fortes concentrations en nanotubes, en particulier en fin de synthèse ou lors du vieillissement des solutions. Des ajustements de ce modèle pourraient donc être proposés, tant pour mieux rendre compte des temps extrêmement longs que dans l'optique de proposer une explication à la croissance de tubes simple-paroi ou double-paroi selon les conditions initiales de synthèse. L'amélioration de ce modèle de croissance pourrait être accompagnée de nouvelles mesures expérimentales, en particulier en AFM où l'acquisition de données intermédiaires donnant accès à l'évolution de la distribution de longueur au cours du temps permettrait de tester le modèle de croissance sur ce point. Ce suivi de croissance pourrait également être envisagé en cryo-MET, où les petites particules sont mieux définies.

Enfin, nous avons étudié la capacité de ces nanotubes à s'organiser, que ce soit de manière spontanée ou contrainte. Une organisation en fagots apparaît en effet pour les plus fortes concentrations, organisation qui se fait selon un réseau hexagonal à deux dimensions. Cette organisation est systématique et contient des tubes qui restent écartés les uns des autres (de plusieurs dizaines d'Å), probablement en raison de répulsions électrostatiques. Une forte augmentation de la concentration des tubes en solution peut ensuite amener tous les nanotubes à s'organiser en fagots, et une ségrégation a été observée entre différents diamètres. Ceci laisse à penser que les fagots ne peuvent se former qu'à partir de tubes présentant exactement le même diamètre, et cette organisation serait favorisée dans le cas des imogolites grâce à leur faible polydispersité en diamètre. Cette tendance à l'organisation a également été observée lors du séchage de dispersions d'imogolites pour former des films minces, puis des grains micrométriques. La possibilité de former des grains micrométriques à partir de nanotubes d'imogolites a été montrée, et bien que le montage expérimental soit encore à optimiser en particulier au niveau des conditions de séchage des gouttes formées lors du spray-drying des dispersions, ceci constitue un premier résultat intéressant dans l'optique du développement de matériaux à partir de nanotubes de Ge-imogolites. D'autres essais pourraient être effectués dans cette optique afin en premier lieu d'obtenir des grains non agrégés et bien monodisperses puis en second lieu de voir si il est possible de maîtriser l'alignement des tubes à la surface du grain.

Annexes

Evidence of Double-Walled Al–Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation

Perrine Maillet,[†] Clément Levard,[‡] Eric Larquet,[§] Clarisse Mariet,[†] Olivier Spalla,[†] Nicolas Menguy,[§] Armand Masion,[‡] Emmanuel Doelsch,^{||} Jérôme Rose,[‡] and Antoine Thill^{*,†}

CEA, IRAMIS, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire 91191 Gif-sur-Yvette, France, CEREGE, UMR 6635 CNRS/Aix Marseille Université, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France, Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés UMR 7590, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris Diderot, Institut de Physique du Globe de Paris, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France, and CIRAD, UPR Recyclage et risque, F-34398 Montpellier, France

Received October 13, 2009; E-mail: antoine.thill@cea.fr

Since the discovery of carbon nanotubes (NTs), there has been great interest in the synthesis and characterization of similar shaped structures like inorganic nanotubes, nanorods, or nanowires.¹ However, limitations such as purity, complexity of the protocol, low-yield production, and size polydispersity still remain major impediments for industrial-scale applications. In this context, synthetic imogolites appear as an exception. Imogolites are single-walled aluminosilicate NTs of 2 nm diameter and up to 1 μ m in length with the empirical formula $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}^2$ whose structure has been determined using X-ray Diffraction (XRD),² solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and Transmission Electron Microscopy (TEM).³ Imogolite analogues with the generic formula $(\text{OH})_3\text{X}_2\text{O}_3\text{YOH}$ (where X = Al, Ga, or In and Y = C, Si, Ge, or Sn) have been considered, mainly from a theoretical point of view,⁴ to tailor these NTs to specific needs. However, to date, only Ge imogolite analogues⁵ have been successfully synthesized. Although early reports of their synthesis involved diluted (i.e., millimolar) conditions, these imogolite analogues were recently obtained from 100 times more concentrated solutions,⁶ thereby opening the route for large scale applications. These analogues have been described to be structurally identical to the Al–Si imogolite, except for a larger tube diameter (~ 3.3 nm) and shorter length (less than 100 nm).

In the present study, the structure of two sets of samples obtained following the synthesis protocol described by Levard et al.⁶ with initial Al concentrations of 0.25 and 0.5 M is obtained using different probes. Infrared spectroscopy (see Supporting Information (SI)) confirms that the local structure of the formed Al–Ge NTs is compatible with the one of imogolite. Their mesostructure has been examined by cryo-TEM and Small Angle X-ray Scattering (SAXS). We demonstrate here that Al–Ge imogolite-like NTs synthesized at 0.25 M are double-walled NTs with a low dispersion in diameter. SAXS data also suggest that the double-walled NTs consist of two concentric tubes of equal length and identical wall structure. At higher concentration (0.5 M), both SAXS and cryo-TEM data confirm the formation of single-walled NTs.

A high resolution TEM observation of all types of imogolite is very difficult because of their fragility under the electron beam and the low electronic density contrast of the NTs.^{5b} Therefore, in this study, we have used a cryo-TEM microscope operated using the minimum dose system (maximum electron flux 10 electrons per \AA^2 per s). The solutions were quick frozen in liquid ethane and

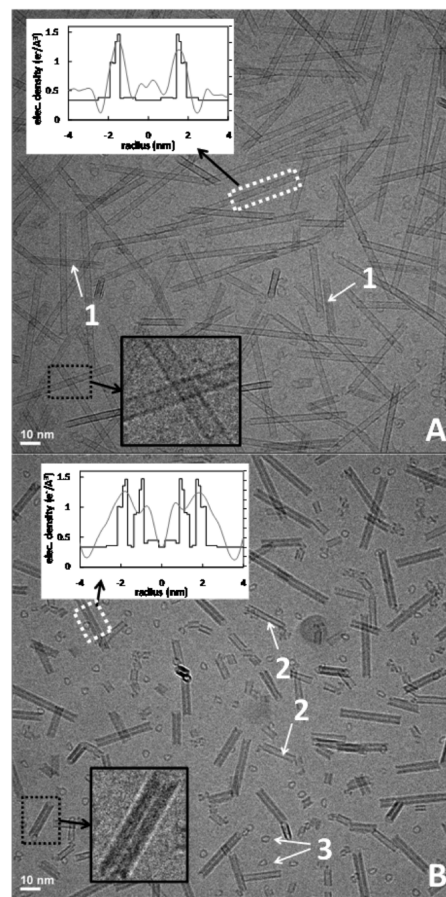


Figure 1. Cryo-TEM micrographs of 0.5 M (A) and 0.25 M (B) Al–Ge imogolite-like NTs. Figures show the presence of two populations (1: double-walled tube and 2: single-walled tube) and the coexistence of the final tubes with synthesis precursors (3). Gray scale profiles averaged over the length of a single tube (white rectangle) are shown in arbitrary units (inset). Electron density profiles ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$) used for SAXS calculations are also reported.

observed at a temperature of -180 $^\circ\text{C}$ in a JEOL 2100F electron microscope using an accelerating voltage of 200 kV. In slight underfocus conditions (100 to 200 nm), it has been possible to collect contrasted images up to a magnification of 200 000 without significant sample structure modifications (see SI). Figure 1 shows the high resolution images of the NTs synthesized with an aluminum initial concentration of 0.5 M (image A) and 0.25 M (image B).

[†] CEA.

[‡] CEREGE.

[§] Université Paris Diderot.

^{||} CIRAD.

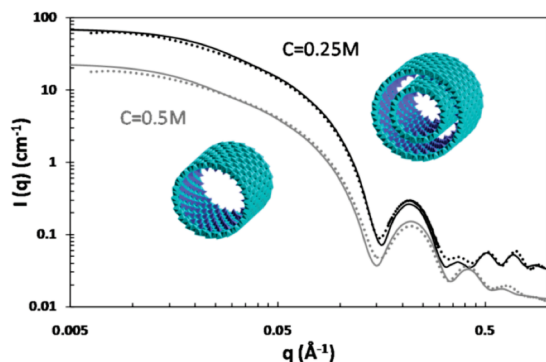


Figure 2. SAXS curves of 0.5 and 0.25 M Al–Ge imogolite-like NTs. Experimental data are plotted using dots, and theoretical scattering curve of the represented structure are plotted using straight line. The 0.25 M curve is plotted using a $\times 4$ offset.

At 0.5 M, the gray scale analysis, which is proportional to the electronic density, of sections taken perpendicular to the tube axis (see insert Figure 1A) shows a single maximum for the majority (99%) of the tubes. This is consistent with a single-walled structure. On the contrary, the same analysis for the tubes obtained at 0.25 M clearly shows two maxima revealing that most of the tubes (96%) are double-walled. To the best of our knowledge this is the first evidence of any double-walled imogolite-like NTs. Furthermore, the NTs are shorter than in the case of the 0.5 M synthesis. In both samples, the tubes coexist with small particles of ~ 5 nm in size. These particles very likely correspond to the structurally ill-defined precursors from which the NTs form^{3b,5b} and for which a generic structure in the form of roof tile shaped fragments has been recently proposed.⁷

SAXS measurements gave further quantitative insight into the structure of the NTs. The SAXS analysis on solutions has been performed on the BM02 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). As expected, the two samples yield two different intensity profiles as shown on Figure 2. The single-walled NTs synthesized at 0.5 M show regular oscillations which are well simulated with a model of single-walled Al–Ge imogolite with a low dispersion in the tube diameter. The radial electronic density profile (source of the interaction with the X-rays in the SAXS experiments) (Figure 1) has been computed from Al–Ge imogolite models with a varying number of Ge atoms in the circumference. Despite the defocused cryo-TEM images which alter the absolute distances, the experimental gray scale cross sections compare reasonably well with the electronic density profiles (Figure 1). The best agreement with SAXS data is obtained using an average diameter of 3.5 ± 0.15 nm. A slightly elliptical⁸ rather than cylindrical cross section of the imogolite could explain the small mismatch in the minima positions between the calculated and experimental intensities.

The intensity of the 0.25 M sample displays unexpected modulations at a large scattering vector revealing an additional structuration at smaller distances. Indeed, these modulations could be simulated using double-walled NT models with a low dispersion in tube diameter. The electronic density of the two walls was computed using the same atomic structure (Figure 2). Again, the agreement between the computed electronic density profile and the gray scale section of the cryo-TEM images is good (Figure 1). The diameter (4.0 ± 0.1 nm) of the external double-walled NTs is larger than the single-walled NTs. The internal NT is smaller with a

diameter of 2.4 ± 0.1 nm. The distance between the Ge layer of the external tube and the Al layer of internal tube is 2.7 Å to reproduce the intensity modulations. Modifications of this distance between the two tubes in the SAXS model significantly change the intensity modulations at a large scattering vector (see SI). Thus the 2.7 Å distance between the two NTs is precisely known and corresponds to the typical value of one water layer. This distance prevents any covalent links between the two tubes. A third remarkable requirement is that the inner and outer tubes must have the same length to reproduce the scattering data (see SI). SAXS results are not sensitive to the precise scattering length densities. A decrease of the Al polymerization level at higher concentration which may be the source of the different structure would not be detected. However, it is strongly dependent and precise in the determination of the radius and single or double wall structure.

The experimental observation of almost discrete curvatures for the Al–Ge imogolite-like NTs is not consistent with simulations showing that the total internal energy (potential and kinetic) of Al–Ge imogolite NTs is not very sensitive to the number of Al atoms in the circumference.⁹ An additional factor needs to be identified to account for the observed low dispersion in the tube diameters.

Considering the research efforts targeted on carbon double- or multiwall NTs, the present identification of a simple route to obtain inorganic double- (multi-) walled structures is likely to trigger renewed interest in these materials and associated potential applications (e.g., gas storage under difficult temperature or pressure conditions), especially since they are known for their enhanced thermal and mechanical resistance properties with respect to the corresponding single-walled product.

Acknowledgment. We are grateful to Isabelle Morfin and Françoise Bley for their help during the SAXS experiment at ESRF beamline BM2 and to program C’Nano Ile de France for supporting cryo-electron microscopy at IMPMC. Laurent Michot and Manuel Pelletier are acknowledged for their help with IR spectroscopy.

Supporting Information Available: IR characterization, analysis of the electron beam damage and effect of double-walled gap width, the polydispersity, and the comparative length of inner and outer tube on SAXS curves are illustrated. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (a) Mayya, K. S.; Gittins, D. I.; Dibaj, A. M.; Caruso, F. *Nano Lett.* **2001**, *1* (12), 727–730. (b) Wang, C. C.; Kei, C. C.; Yu, Y. W.; Perng, T. P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1566–1569. (c) Lisiecki, I.; Sack-Kongehl, H.; Weiss, K.; Urban, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **2000**, *16* (23), 8802–8806. (d) Liu, Z. W.; Bando, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (4), 303–305. (e) Zhao, A. W.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Gao, T.; Sun, S. H.; Pang, Y. T. *Appl. Phys. A* **2003**, *76* (4), 537–539.
- Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russel, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, (240), 187–189.
- (a) Wada, K.; Yoshinaga, N. *Am. Mineral.* **1969**, (54), 50–71. (b) Yang, H.; Wang, C.; Su, Z. *Chem. Mater.* **2008**, (20), 4484–4488.
- Alvarez-Ramirez, F. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, (6), 1120–1124.
- (a) Wada, S.; Wada, K. *Clays Clay Miner.* **1982**, (30), 123–128. (b) Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, (129), 6820–6826.
- Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5862–5863.
- Levard, C.; Rose, J.; Thill, A.; Masion, A.; Doelsch, E.; Maillet, P.; Spalla, O.; Olivi, L.; Cognigni, A.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y. *Chem. Mater.* **2009**, submitted.
- Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 10013–10020.
- Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *ACS Nano* **2007**, (1), 393–402.

JA908707A

Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-Like Aluminogermanate Nanotubes

C. Levard,[†] J. Rose,^{*,†} A. Thill,[§] A. Masion,[†] E. Doelsch,[‡] P. Maillet,[§] O. Spalla,[§] L. Olivi,[⊥]
A. Cognigni,[⊥] F. Ziarelli,[▽] and J.-Y. Bottero[†]

[†]CEREGE, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, Collège de France, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France, [‡]CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, 34398 Montpellier, France, [§]CEA Saclay, IRAMIS, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, 91191 Gif sur Yvette, France, [⊥]ELETTRA, Synchrotron Light Source, 34012 Trieste, Italy, and [▽]Spectropole, Fédération des Sciences Chimiques CNRS-FR1739, av. Escadrille Normandie Nièmen, 13397 Marseille cedex 20, France

Received September 15, 2009. Revised Manuscript Received January 12, 2010

The growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes have been examined at various stages of their formation. The accurate determination of the nucleation stage was examined using a combination of local- (XAS at the Ge–K edge and ²⁷Al NMR) and semilocal scale technique (in situ SAXS). For the first time, a model is proposed for the precursors of the nanotubular structure and consist in roof-tile-shaped particles, up to 5 nm in size, with ca. 26% of Ge vacancies and varying curvatures. These precursors assemble to form short nanotubes/nanorings observed during the aging process. The final products are most probably obtained by an edge–edge assembly of these short nanotube segments.

Introduction

Over the past two decades, there has been an increasing interest in non-carbon-based nanotubes, because of their unique properties, in terms of chemical reactivity, optical properties, and a high specific surface area. The literature generally considers that the first synthesis of an inorganic nanotube (tungsten disulfide) was performed in 1992 by Tenne et al.^{1–3} Since this date, numerous protocols to obtain other inorganic nanotubes have been developed, including template processes,^{4,5} reverse micellar systems,⁶ vapor depositions,⁷ and electrochemical reactions.⁸ Nevertheless, imogolite (Al₂SiO₇H₄) nanotubes were successfully synthesized even sooner, in 1977.⁹ Imogolite is a natural mineral formed in volcanic soils. It consists of a single-walled aluminosilicate nanotube with inner and outer diameters of 1 and 2 nm, respectively, and a length ranging from a few tens to several hundreds of nanometers. The wall of the imogolite nanotube is composed

of a curved gibbsite (Al(OH)₃) layer on the outer surface and silicate tetrahedra linked to six aluminum octahedra inside the tube.¹⁰ It was observed in natural systems for the first time in 1962,¹¹ and its structure was well-characterized 10 years later using X-ray diffraction (XRD).¹⁰ The synthesis of imogolite nanotubes involves a simple hydrolysis step followed by a growth step at 95 °C.^{9,12} This very simple synthesis protocol is in contrast to the far-more-complicated multiple-step processes generally implemented in nanofabrication and, thus, explains the great interest for imogolite nanotubes.

However, almost all current imogolite synthesis protocols are not suited to readily yield significant amounts of material. Indeed, since the initial concentration of reagents lies in the millimolar range,⁹ the synthesis of only 1 g of imogolite involves processing an initial reaction volume of at least 10 L. In a recent study, larger nanotube amounts could be obtained, but at the cost of a considerably longer growth step.¹³ Such drawbacks hinder the transition from the laboratory scale to the pilot/industrial scales, thereby diminishing the interest in the development of the applications for imogolite nanotubes. Efforts to control and improve reaction yield, length, and diameter of the nanotubes requires the knowledge of the growth mechanisms of the nanotubes, i.e., identifying the

*Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: (+33) 442 97 15 29. E-mail: rose@cerege.fr.

- (1) Tenne, R.; Margulis, L.; Genut, M.; Hodes, G. *Nature* **1992**, *360*, 444.
- (2) Remskar, M. *Adv. Mater.* **2004**, *16*(17), 1497.
- (3) Tenne, R. *Nature Nanotechnol.* **2006**, *1*, 103.
- (4) Mayya, K. S.; Gittins, D. I.; Dibaj, A. M.; Caruso, F. *Nano Lett.* **2001**, *1*(12), 727.
- (5) Wang, C. C.; Kei, C. C.; Yu, Y. W.; Perng, T. P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1566.
- (6) Lisiecki, I.; Sack-Kongehl, H.; Weiss, K.; Urban, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **2000**, *16*(23), 8802.
- (7) Liu, Z. W.; Bando, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*(4), 303.
- (8) Zhao, A. W.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Gao, T.; Sun, S. H.; Pang, Y. T. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*(4), 537.
- (9) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 462.

- (10) Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russel, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187.
- (11) Yoshinaga, N.; Aomine, S. *Soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, *8*(3), 22.
- (12) Yang, H.; Wang, C.; Su, Z. *Chem. Mater.* **2008**, *20*(13), 4484.
- (13) Levard, C.; Masion, A.; Rose, J.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Dominici, C.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17080.

nature and structure of precursor structure and how they assemble into a nanotubular structure. The accurate determination of the nucleation stage requires in situ characterization by combining local-scale and semilocal-scale techniques, such as X-ray absorption spectroscopy (XAS), nuclear magnetic resonance (NMR), and small-angle X-ray scattering (SAXS). However, a detailed determination of the growth mechanism could not be obtained to date, because of limitations specific to each technique. Because of the low difference in electronic contrast between Al and Si, XAS is not well-suited to determine the coordination environment of these two elements. The use of in situ SAXS to study the semilocal scale (size and shape) is generally limited, because of the low concentration of nanotubes in solution and a relatively low electronic contrast with the solvent, both leading to a poor signal/noise ratio. NMR has proven to be useful to characterize the final synthesis products; however, until now, no description of the imogolite formation based on NMR data is available in the literature.

One way to overcome these difficulties in gaining new insights in the formation mechanisms of imogolite-type nanotubes is to use an aluminogermanate analogue of imogolite (Ge-imogolite). Indeed, several authors reported the synthesis of imogolite-like nanotubes ($\text{Al}_2\text{GeO}_7\text{H}_4$) by substituting silicon with germanium.^{14–19} These nanotubes exhibit a higher electronic contrast, thus enhancing XAS and SAXS sensitivity. A recent study investigating the growth mechanisms of Ge-imogolite nanotubes revealed that the Ge-imogolite formation is the result of the recombination of amorphous nanoscale nuclei of ~ 6 nm.¹⁸ However, the structure and composition of these precursors could not be determined, because the low amount of materials prevented the authors from using in situ SAXS. Moreover, no XAS was used to determine the evolution of a Ge atomic environment during the growth stage.

Recently, a new synthesis protocol allowed the formation of the aluminogermanate nanotubes from solutions 100 times more concentrated than previously reported protocols,¹⁶ thus opening the route for an in situ SAXS characterization of the formation mechanisms of the aluminogermanate nanotubes. Therefore, the obtained Ge-imogolite is, of course, structurally identical to the natural aluminosilicate, with the only differences being the expected larger (and almost monodisperse) tube diameter, because of Ge and a shortened tube length.

The objective of the present study is to take advantage of the improved analysis conditions enabled by this new synthesis protocol, in terms of electron contrast and

concentration, to further investigate the growth mechanisms of Ge-imogolite. To this end, samples obtained at different stages of the synthesis were examined by a combination of local-scale (XAS at the Ge–K edge and ^{27}Al NMR) and semilocal-scale techniques (SAXS).

Materials and Methods

Synthesis of the Aluminogermanate Nanotubes. Tetraethoxygermanium was added to a 0.5 mol L^{−1} aluminum perchlorate solution. The [Al]/[Ge] ratio was set to 2. The mixture was then slowly hydrolyzed by addition of a NaOH solution (0.5 mol L^{−1} at 1.5 mL min^{−1}) until a hydrolysis ratio ([OH]/[Al]) of 2 was reached. This ratio corresponded to a pH value of 3.5. The aluminum concentration after base addition was 0.167 mol L^{−1}. The obtained solution was stirred during 12 h. At this point, a third of the solution was set aside for the structural study of the precursor ($t = 0$ days). The remainder solution was divided to obtain samples heated at 95 °C in Teflon bottles for 2 and 5 days. For each of the three samples, half were dialyzed using a 8000 Da membrane against ultrapure water (dialysate/retentate volume ratio = 100), to withdraw residual salts and excess alcohol. Thus, six samples were obtained: three dialyzed and three nondialyzed solutions at $t = 0, 2$, and 5 days. SAXS measurements were performed in situ, i.e., on the nondialyzed suspensions, whereas freeze-dried samples were used for NMR and XAS characterization.

Structural Characterization. *EXAFS.* Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) spectra were recorded in transmission mode on beamline 11.1 at the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). Spectra were acquired using a Si(111) monochromator above the Ge K-edge (11 103 eV). The ion chambers for incident and transmitted beam were filled with argon and nitrogen gas. The high signal/noise ratio permitted EXAFS spectra to be scanned up to 16 Å^{−1}. EXAFS spectra were analyzed using standard procedures for data reduction with a set of software developed by Michalowicz.²⁰ EXAFS oscillations were recalculated using amplitude and phase functions obtained with the FEFF8 code.^{21,22} FEFF functions were validated for each scattering path by modeling the spectra of well-characterized crystalline model compounds (Ge oxide and Ge-talc). The uncertainties on R (distance between two atoms) and N (number of atoms) were ± 0.01 Å and $\pm 10\%$, respectively.²³

NMR. ^{27}Al single-pulse magic-angle spinning (SP MAS) NMR spectra were obtained with a Bruker Avance 400 MHz WB spectrometer (magnetic field 9.4T) operating at a ^{27}Al resonance frequency of 104.3 MHz and using a commercial Bruker 2.5 mm double-bearing probe head. Approximately 12 mg of samples were placed in a zirconium dioxide rotor with an outer diameter of 2.5 mm and

(14) Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J. *Langmuir* **1993**, 9(4), 1051.

(15) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *ACS Nano* **2007**, 1(5), 393.

(16) Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(18), 5862.

(17) Mukherjee, S.; Bartlow, V. M.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4900.

(18) Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(21), 6820.

(19) Wada, S.-I.; Wada, K. *Clays Clay Miner.* **1982**, 30(2), 123.

(20) Michalowicz, A. *J. Phys. IV* **1997**, 7(C2), 235.

(21) Ankudinov, A. L.; Bouldin, C. E.; Rehr, J. J.; Sims, J.; Hung, H. *Phys. Rev. B* **2002**, 65(10), 104107.

(22) Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, 8, 96.

(23) Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principle and Data Analysis*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986; p 349.

Table 1. ICP–AES Analysis of Al and Ge Quantities in the Dialysate and Retentate for Samples at $t = 0, 2$, and 5 Days of Aging^a

		Value at Time t		
		$t = 0$ day	$t = 2$ days	$t = 5$ days
total Ge and Al quantity In the solution (mol) (= A)	Ge	1.46×10^{-3}	1.46×10^{-3}	1.46×10^{-3}
	Al	3.33×10^{-3}	3.33×10^{-3}	3.33×10^{-3}
	Al/Ge	2.28	2.28	2.28
Ge and Al quantity in the dialysate (mol) (= B)	Ge	0.94×10^{-3}	0.24×10^{-3}	0.29×10^{-3}
	Al	2.24×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.06×10^{-3}
total Ge and Al quantity in the retentate (mol) (calculated from A–B)	Ge (= C)	0.52×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.17×10^{-3}
	Al (= D)	1.09×10^{-3}	2.30×10^{-3}	2.27×10^{-3}
Al/Ge ratio in the dialyzed solid sample	calculated (from D/C)	2.10	1.89	1.94
	measured (ICP)	2.14	1.93	1.95

^aQuantities are given in absolute values, to simplify the mass balance determination.

spun at a magic-angle spinning rate of 20 kHz. Typical acquisition parameters included 1.0 μ s 90° pulse, 2 s recycle delays, 528 scans and an acquisition time of 20 ms. Chemical shifts were referenced to 1 M Al(NO₃)₃ solution, whose resonance was set to 0 ppm.

SAXS. The experimental setup includes a rotating anode and collimating optics that provide a monochromatic beam ($\lambda = 0.1548$ nm) with a 1 mm \times 1 mm raster at the sample position with a total incident flux of 10^7 photons/s. The transmitted flux is measured by an ionization chamber after the sample. A gas detector is placed after the 300-mm-diameter output window of the vacuum chamber at a distance of 1180 mm from the sample. The direct beam hits an opaque lead beamstop in a position as asymmetric as possible, to increase the range of scattering vectors. In this configuration, a ratio of q_{\max}/q_{\min} of 34 is reached with $q_{\max} = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ and $q_{\min} = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$. The scattering vector (q) is defined as $q = k_d - k_i$ (the wave vectors of the incident and diffracted beams) and has a modulus of $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, where λ is the incident wavelength and 2θ is the scattering angle. The counting time is 1800 s, and the signal is corrected for background. Standard procedures are applied to obtain the scattered intensity in units of cm^{-1} , as a function of the scattering vector q .²⁴

Atomic models of nanotubes and nanotube precursors were constructed using a locally developed computer code. The code applies symmetry relationships to built imogolite of various sizes and curvature. The average scattering intensity ($I_m(q)$) of a single atomic model, expressed in units of cm^2 , is obtained using the Debye formula (eq 1):

$$I_m(q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (1)$$

where r_{ij} is the distance between the i th and j th atoms, and f_i and f_j are the atomic scattering factors of the i th and j th atoms. At a low scattering vector, f_i and f_j are approximated to be the average excess electron number of the

atoms (taking into account an average solvent electronic density of $0.33 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) multiplied by the Thomson scattering length ($0.284 \times 10^{-12} \text{ cm}$).

The comparison with the experimental intensity (expressed in units of cm^{-1}) is obtained by multiplying $I_m(q)$ (expressed in units of cm^2) with the concentration of nanoparticles in cm^{-3} .

Results

Dialysis Experiment and Quantification of the Nonreactive Phase. The [Al]/[Ge] ratio before hydrolysis was quantified by ICP–AES and found equal to 2.28. The discrepancy between the theoretical ([Al]/[Ge] = 2) and experimental value may arise from the low stability of tetraethoxygermanium. Fast hydration and/or drying of the reagent may be responsible for the missing germanium fraction (precipitation/adsorption at the surface of sampling devices).

The quantification of the Ge and Al in the dialysate at $t = 0$ days (see Table 1) indicated that 64% of Ge and 67% of Al are either unreacted (monomers) or involved in species (oligomers) small enough to cross the 8000 Da dialysis membrane. Nanotube precursors, which are assumed to be in the retentate, represent only a small fraction of the initial amount of atomic Al and Ge. After two days of heating, the proportions of Ge and Al in the dialysate decreased to 16% and 31%, respectively, and did not evolve significantly upon further heating.

Structural Local Scale Characterization. For all three dialyzed samples at $t = 0, 2$, and 5 days, the ²⁷Al MAS NMR spectra display a single downfield resonance at 6.8 ± 0.1 ppm (see Figure 1, top), which is in the chemical shift region indicative of 6-fold O-coordinated Al.^{25,26} This shift is within the 5–7 ppm range reported for Si-imogolite²⁷ and is a slightly lower than the 8–11 ppm shift range reported for Al in gibbsite.^{25,28} Therefore, this 6.8 ppm line can be attributed to Al in larger clusters with

(24) Narayanan, T. Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In *Soft Matter: Scattering, Imaging and Manipulation*; Borsali, R.; Pecora, R., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, 2008; Vol. III, pp 1–59.

(25) Kinsey, R. A.; Kirkpatrick, R. J.; Hower, J.; Smith, K. A.; Oldfield, E. *Am. Mineral.* **1985**, 70(5–6), 537.

(26) Akitt, J. W. *Multinuclear Studies of Aluminium Compounds*; Elsevier Science: Oxford, U.K., 1989; Vol. 21, p 149.

(27) Goodman, B. A.; Russell, J. D.; Montez, B.; Eric, O.; Kirkpatrick, R. J. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, 12(6), 342.

(28) Smith, M. E. *Appl. Magn. Reson.* **1993**, 4, 1–64.

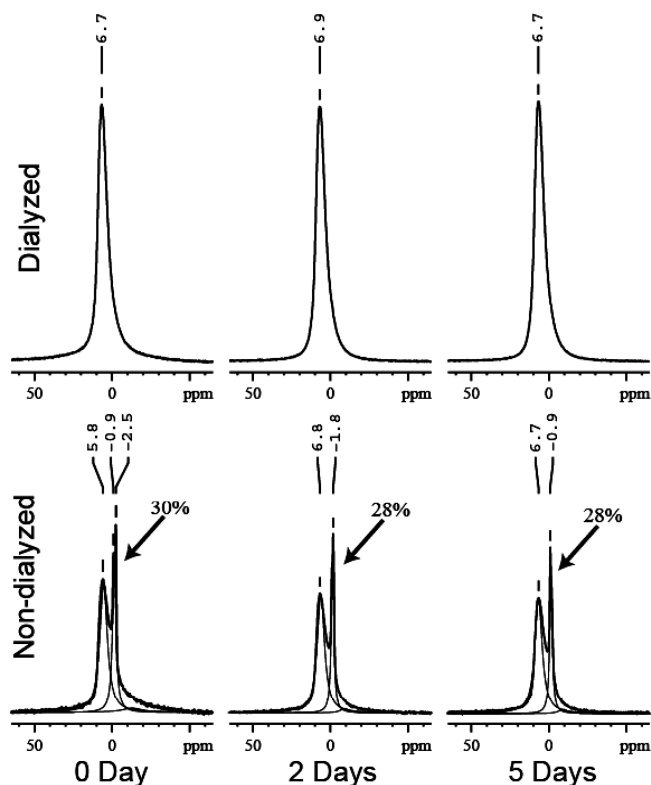


Figure 1. ^{27}Al NMR spectra of (top) dialyzed samples and (bottom) nondialyzed samples and proportion of monomeric Al obtained by line-fitting after $t = 0, 2$, and 5 days of aging.

a gibbsite structure, with the lower chemical shift than the “infinite” gibbsite phase being a consequence of a lesser polymerization level.²⁹ Tetrahedrally coordinated aluminum was not detected in our samples, as opposed to previous observations, revealing various amounts of 4-fold coordinated Al with a shift of $\sim 55\text{--}60$ ppm in products obtained using the same synthesis protocol, with Si instead of Ge.²⁷

The NMR spectra of the nondialyzed samples (Figure 1, bottom) also show a contribution in the 5–7 ppm range and is attributed to the same local environment of Al. In the case of the nondialyzed samples, there is a difference between $t = 0$ and more-aged samples: at $t = 0$, the 5.8 ppm chemical shift could be either due to a lesser polymerization level of Al, or be the consequence of overlapping resonances. Upon heating of the material, the chemical shift at 6.7 ppm for this line is identical to the dialyzed samples. Besides a signal in the 5–7 ppm range, the spectra of the three nondialyzed samples (Figure 1, bottom) display additional sharp resonances of ~ 0 ppm and -2 ppm, corresponding to unreacted Al monomers. Indeed, the 0-ppm shift corresponds to the reference $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ octahedron and the -2 ppm line is identical to the shift observed for the solid Al perchlorate. The amount of nonreactive monomeric Al can be estimated by peak surface integration (see Figure 1, bottom). The proportion of unreacted monomers obtained by peak

surface integration is $\sim 30\%$ of the initial Al for all three samples.

The $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra and radial distribution functions (Figure 2) of the six samples are very similar. Indeed, all spectra could be fitted with the same two atomic contributions, i.e., O atoms in the first coordination shell and Al atoms on the second one. The fitting parameters are summarized in Table 2. For all six samples, the first shell is characteristic of a tetrahedral coordination of Ge atoms as observed for Ge-imogolite.¹⁶ As expected, at all reaction times, the number of Al atoms in the second coordination sphere of Ge is lower for the nondialyzed than for the dialyzed sample (Table 2). This difference is less pronounced from $t = 2$ days. For the dialyzed samples, the number of Al atoms in the second shell increases from $4.5 \pm 10\%$ at $t = 0$ days to $\sim 6 \pm 10\%$ for $t = 2$ and 5 days (see Table 2). This Ge coordination after 2 and 5 days is consistent with the local environment of Ge described for imogolite.¹⁶ Since the EXAFS signal corresponds to an average over the entire sample, the lower number of detected Al atoms for $t = 0$ days may be the result of the presence of multiple binding environments for Ge.

Structural Characterization at the Semilocal Scale. The structure at a larger scale was examined by SAXS for the same samples as above, i.e., at $t = 0, 1, 2, 3$, and 5 days (see Figure 3). The sample at $t = 0$ days shows a scattering signal, which confirms the presence of a condensed phase. The scattered intensity levels off at $q < 0.08\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$, indicating a maximum particle size of $\sim 4\text{--}5$ nm, which is in the same size range than the 6-nm precursors reported from previous light scattering results.¹⁸ Upon heating, the scattering signal displays oscillating intensities for $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. These oscillations already become visible at $t = 1$ day. As the reaction time increases, the oscillations are not shifted in q but are more pronounced for the samples at $t = 2$ and 3 days. The samples at $t = 3$ and 5 days have quasi-identical scattering curves. The intensity maximum at low q increases sharply from $t = 0$ days to $t = 3$ days and is constant thereafter. The last curve (for $t = 5$ days) corresponds to a suspension of nanotubes with a mean diameter of 3 nm and length of ~ 20 nm.¹⁶ It can be reasonably assumed that the lower small-angle intensity maximum for $t = 1$ and 2 days is due to shorter nanotubes with the same diameter and possibly remaining precursors.

This is one general property of scattering where the second momentum of the intensity (called the “invariant”, Q) is not dependent on the structure of the scattering sample but only on the volume fraction and scattering length density contrast ($\Delta\rho$) of the scattering objects:³⁰

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = 2\pi^2(\Delta\rho)^2V$$

When Q is computed in the experimental q range of $0.015\text{--}0.45 \text{ \AA}^{-1}$, the ratio Q/Q_0 (where Q_0 is the invariant

(29) Kirkpatrick, R. J.; Smith, K. A.; Schramm, S.; Turner, G.; Yang, W.-H. *J. Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **1985**, *13*, 29.

(30) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982; p 525.

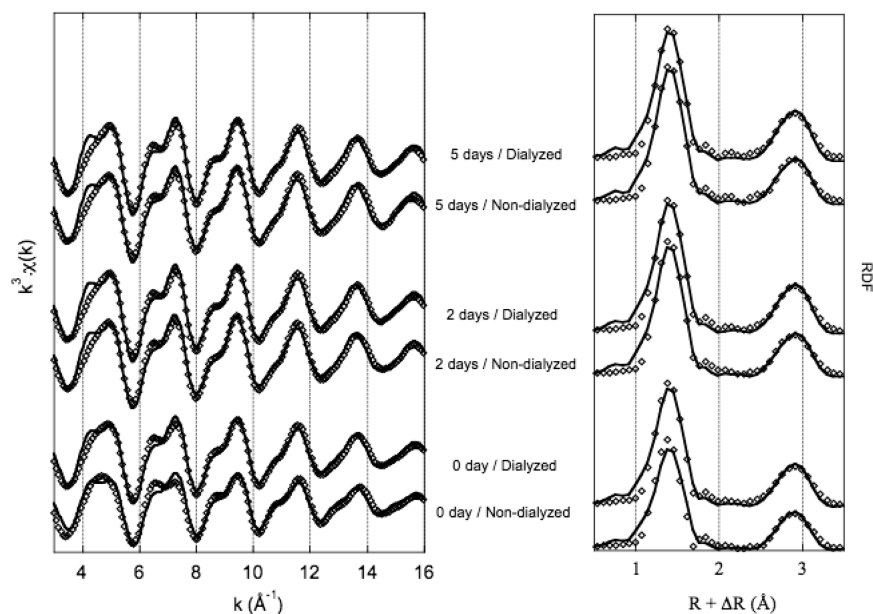


Figure 2. Plots showing $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra and radial distribution functions (RDFs) at the Ge–K edge of dialyzed and nondialyzed samples after 0, 2, and 5 days of aging.

Table 2. Ge K-Edge EXAFS Fitting Parameters of the Calculated Spectra

samples	R window (Å)	Ge–O Shell			Ge–Al Shell		
		coordination number, N_O^a	radial distance, R^b	Debye–Waller factor, σ (Å)	coordination number, N_{Al}	radial distance, R	Debye–Waller factor, σ (Å)
$t = 0$ days							
dialyzed	1.07–3.34	4.2	1.75	0.05	4.5	3.26	0.07
nondialyzed	1.07–3.36	3.8	1.71	0.06	3.4	3.26	0.07
$t = 2$ days							
dialyzed	1.07–3.36	4.5	1.75	0.05	5.5	3.26	0.08
nondialyzed	1.07–3.36	4.4	1.75	0.05	4.9	3.26	0.08
$t = 5$ days							
dialyzed	1.07–3.47	4.4	1.75	0.05	5.9	3.26	0.08
nondialyzed	1.07–3.36	4.4	1.75	0.05	5.3	3.26	0.08

^a Standard deviation of $\pm 10\%$. ^b Standard deviation of ± 0.02 Å.

for the sample at $t = 0$) is 1.08 and 0.96 for $t = 2$ and 5 days, respectively. Thus, there is no significant variation of the volume fraction of scattering objects between the samples. This suggests that the nanotubes grow from smaller particles with almost the same electronic density as the nanotube wall.

Discussion

Unreacted Phase and Precursor Proportion. The dialysis allows excess salts, as well as unreacted Al and Ge, to be removed from the sample (the retentate). NMR results indicate that, at all reaction times, the proportion of Al monomers (Al_m) in the nondialyzed sample is $\sim 30\%$ of the initially introduced Al (i.e., $Al_m = 3.33 \times 10^{-3} \times 30\% = 0.99 \times 10^{-3}$ mol). For the systems at $t = 2$ and 5 days, this monomeric Al fraction accounts for almost all of the Al measured by ICP-AES in the dialysate, viz., 1.03×10^{-3} mol and 1.06×10^{-3} mol for $t = 2$ and $t = 5$ days, respectively (see Table 1).

For the sample at $t = 0$ days, however, the quantities of Al and Ge measured in the dialysate are significantly

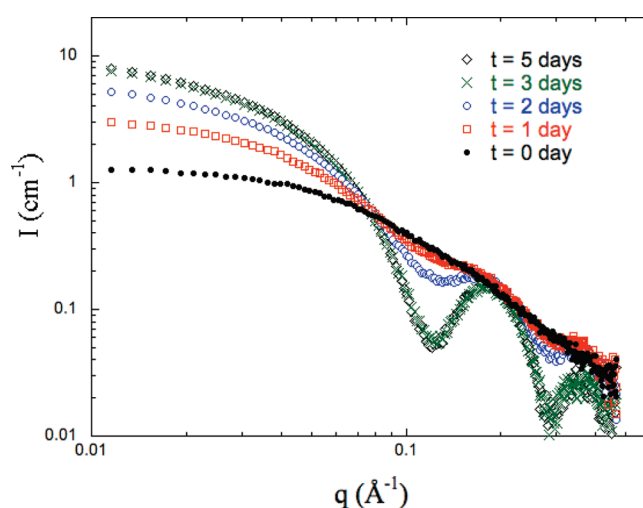


Figure 3. Small-angle X-ray scattering (SAXS) intensities measured at $t = 0, 1, 2, 3$, and 5 days of aging.

higher ($Al = 2.24 \times 10^{-3}$ mol) than those for $t = 2$ and 5 days. According to our NMR data, only 45% of this amount corresponds to Al monomers. The remaining

fraction of Al in the dialysate consists of small Al polymers, also called oligomers, whose sizes are smaller than the pore size of the dialysis membrane. There is no well-defined resonance associated with this high proportion of oligomers (about one-third of the initial Al) on the NMR spectrum. Al oligomers, or generally speaking, poorly polymerized Al species typically have a resonance in the 3–6 ppm range.^{26,31} The 5.8 ppm peak may then be due to the overlap of the 6.7 ppm peak corresponding to the retentate (Figure 1) with Al_o resonance(s) rather than to a single Al coordination environment.

Precursor Structure. At $t = 0$ days, Al and Ge are present in the form of monomers and oligomers, which can be dialyzed, and larger polymers that remain in the retentate. (Hereafter, this polymeric fraction will be called “precursor”.) The atomic environment of Al and Ge in the precursors exhibit substantial differences, compared to fully formed Ge-imogolite nanotubes.

Indeed, for the dialyzed sample (i.e., the polymeric fraction) at $t = 0$, the Ge K-edge EXAFS data are fitted using the same Ge–O and Ge–Al distances as in the fully developed imogolite structures but with a much lower number of Al atoms around Ge tetrahedra ($N = 4.5 \pm 10\%$, instead of 6). Considering a fully developed imogolite, the effect of tube length on the number of neighboring Al atoms around Ge can be calculated. The GeO₄ tetrahedra sites are either in the core of the tube (Ge_{co}), where 6 Al atoms surround Ge, or at the end of the tube (“edge sites” Ge_{es}), where an average of 3 Al atoms are in the coordination environment of Ge (2–4 Al neighbors) (see Figure 5, inset 1). The average number of Al octahedra surrounding Ge atoms in a nanotube is obtained as follows:

$$N_{\text{Al}} = \frac{6f(\text{Ge}_{\text{co}}) + 3f(\text{Ge}_{\text{es}})}{f(\text{Ge}_{\text{co}}) + f(\text{Ge}_{\text{es}})} \quad (2)$$

$$\frac{f(\text{Ge}_{\text{co}})}{f(\text{Ge}_{\text{es}})} = \frac{3 - N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}} - 6} \quad (3)$$

where $f(\text{Ge}_{\text{co}})$ and $f(\text{Ge}_{\text{es}})$ correspond to the fraction of Ge atoms in the core and the edge of nanotubes or nanotube fragments, respectively.

In our case, with $N_{\text{Al}} = 4.5$, eq 3 indicates $f(\text{Ge}_{\text{co}})/f(\text{Ge}_{\text{es}}) = 1$ or $f(\text{Ge}_{\text{co}}) = f(\text{Ge}_{\text{es}}) = 0.5$.

Within the imogolite structure, the Ge atoms are located in a circular fashion along the tube axis. Mathematically, an equal number of edge and core sites implies the presence of tubes with only four Ge rings. Assuming a circular precursor structure, this would indicate the presence of very short tube sections.

However, the SAXS data do not support this hypothesis, with regard to the structure of the precursor. At $t = 0$ days, the presence of a suspension of short nanotubes with an almost-constant diameter can be excluded from the absence of intensity oscillations (see Figure 3). Indeed,

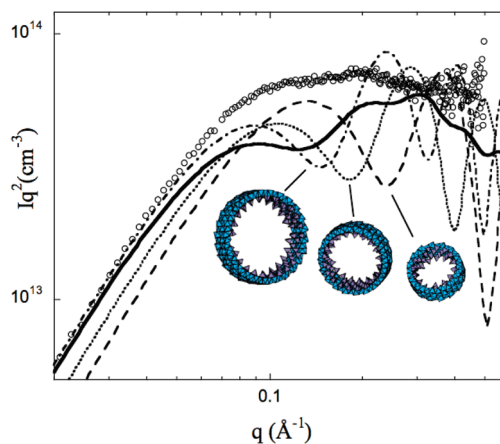


Figure 4. Iq^2 versus q plot for SAXS obtained for $t = 0$ days (open circle symbols, ○). The different lines are scattered intensities obtained for tubular-shaped precursors with 3 Ge rings of 15 (dashed line), 20 (dotted line), and 25 (dashed-dotted line) Ge atoms per ring. The solid line is the average scattering curve obtained for mixture of 22 tubular-shaped precursors with 4 rings of 15–36 Ge atoms per ring. (Light blue symbols represent Al octahedra, whereas purple-gray symbols represent Ge tetrahedra.)

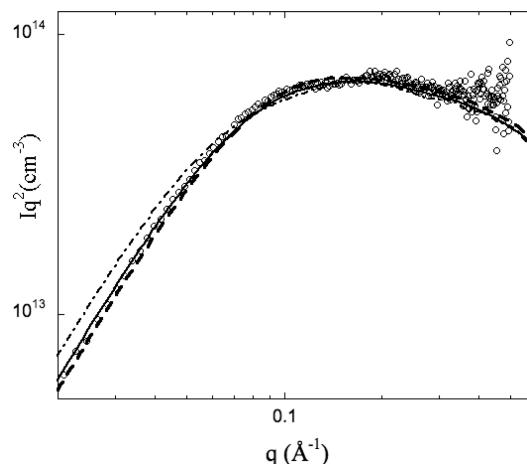
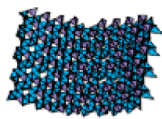
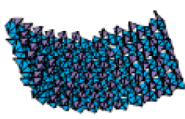
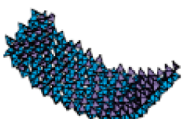
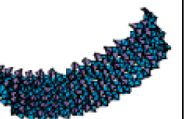
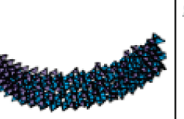
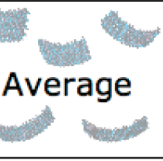


Figure 5. Iq^2 versus q plot for SAXS obtained for $t = 0$ days (open circle symbols, ○). The solid line is the averaged scattered intensities obtained for the precursor shapes of Table 3 containing 160 Al atoms per precursor. The dashed line and the dashed-dotted line are, respectively, average scattered intensities for similar shapes with 140 and 200 Al atoms per precursor.

because of their circular shape, such structures cause a marked oscillation of the scattered intensity. Also, a scattering signal similar to the $t = 0$ days curve cannot be obtained with a limited set of short tubes with varying diameter. Figure 4 shows the scattering curve computed for a mixture of 22 tubular precursors (each having equal weight in the simulation) of different diameter, ranging from 15 to 36 Ge atoms in the circumference. In parallel, the scattering curve of three isolated precursors are represented (15, 20, and 25 Ge atoms in the circumference). The oscillations, although considerably smoothed out at large q , because of the diameter polydispersity, are still clearly visible. Following this method, a complete smoothing of the signal would require a high level of polydispersity in ring diameter. However, this is not consistent with the scattering curves obtained with the samples after 2 and 5 days of

(31) Masion, A.; Thomas, F.; Bottero, J.-Y. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 171(2), 191.

Table 3. Possible Models of Ge-Imogolite Precursor Nanotubes Containing ~160 Al Atoms^a

						
nb_{Al}	160	168	168	160	160	163
$R_{(Al/Ge)}$	2.10	2.13	2.13	2.13	2.13	2.12
N_{Al}	4.9	4.9	4.7	4.6	4.4	4.7
$L(nm)$	4.6	5.0	5.4	5.7	6.3	5.4

^a For both models, the number of Al atoms (nb_{Al}), the Al/Ge ratio (R), the average number of Al neighbors per Ge atoms (N_{Al}), and the length (L , measured diagonally) are given. (Light blue symbols represent Al octahedra, whereas purple-gray symbols represent Ge tetrahedra.)

heating, which are characteristic of structures with almost-constant diameter (oscillations at the same q values).

Because circular structures can reasonably be excluded for the precursors, curved layers in the shape of roof tiles have been considered. Model structures have been built taking into account our experimental data concerning the coordination environment of Ge (4.5 Al neighbors), the proportion of edge and core sites $f(Ge_{co}) = f(Ge_{cs}) = 0.5$, and the maximum size (~ 5 nm). Model structures with an increasing number of Al atoms (from 140 to 200) have been considered. Table 3 shows the different shapes that have been considered for the models containing 160 Al atoms. Figure 5 shows the scattering curves obtained for the models presented in Table 3 and similar models with an average number of Al atoms of 140 and 200. These curves fit the experimental data reasonably well.

For all models, an Al/Ge ratio of 2.13 is obtained, considering 20% Ge vacancies in the Ge layer. This value is close to the experimental value ($R_{exp} = 2.14$). When Ge vacancies are not introduced in the model precursors, not only is the Al/Ge ratio too low, compared to the experimental measurement, but the scattered intensity also is too strong, because of the increase in electronic density of the Ge layer (see Figure 6).

The best fit is obtained when the models have half the curvature of the final Ge-imogolite nanotube, to avoid intensity oscillatory features on the scattering signal. Indeed, the scattering of a precursor that has the final imogolite curvature displays marked intensity oscillations for $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (see Figure 6).

Of course, the models considered here are only a few possibilities for the structure of the precursors at $t = 0$ days. The actual precursor suspension consist most likely of several structures with variations in shape, size, curvature, and proportion of vacancies. It seems neither reasonable nor relevant to attempt to derive the precise composition of the suspension from the scattering data, since many combinations may fit the experimental curve. However, a mixture of our roof-tile-shaped imogolite precursors appears to be a good candidate, since these

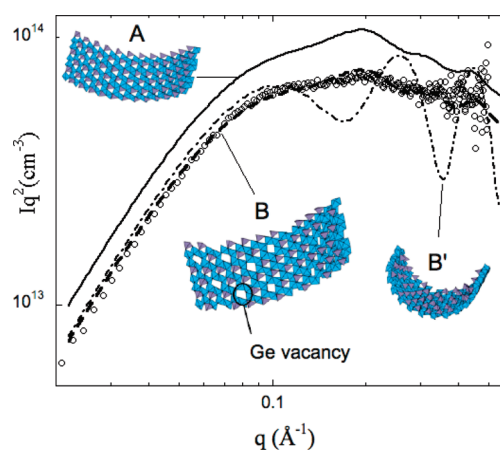


Figure 6. Iq^2 versus q plot for SAXS obtained for $t = 0$ days (open circle symbols, \circ). The different lines are scattered intensities obtained for modification of the same precursor shape: Model A, without vacancies (solid line); model B, same as Model A, but with vacancies (dashed line); model B', same as Model B, but with vacancies and the curvature of the final nanotube (dashed-dotted line). (Light blue symbols represent Al octahedra, whereas purple-gray symbols represent Ge tetrahedra.)

models are based on the experimental data of three independent techniques, viz, EXAFS, NMR, and SAXS.

From the Precursors to the Nanoring/Nanotube. As already suggested for the formation of Si-imogolite,¹⁰ the atoms in tetrahedral coordination may be responsible for the curvature of the gibbsite layer. In our case, the curvature may be the consequence of shorter O—O distances in the Ge tetrahedron ($\sim 2.8 \text{ \AA}$) than in the Al dioctahedral vacancy ($\sim 3.2 \text{ \AA}$) (see Figure 7, inset 2). Thus, increasing the number of Ge sites results in a more-curved structure. This mechanism is supported by our present SAXS computations, showing that Ge vacancies are a requirement for less-curved structures. The maximum of curvature is reached when all vacant sites on the gibbsite layer are occupied by Ge tetrahedra, thus facilitating the nanotube formation.

Ge-Imogolite Growth by Edge–Edge Aggregation of Short Nanotubes. After two days of growth, the coordination environment of Al and Ge, as determined by EXAFS

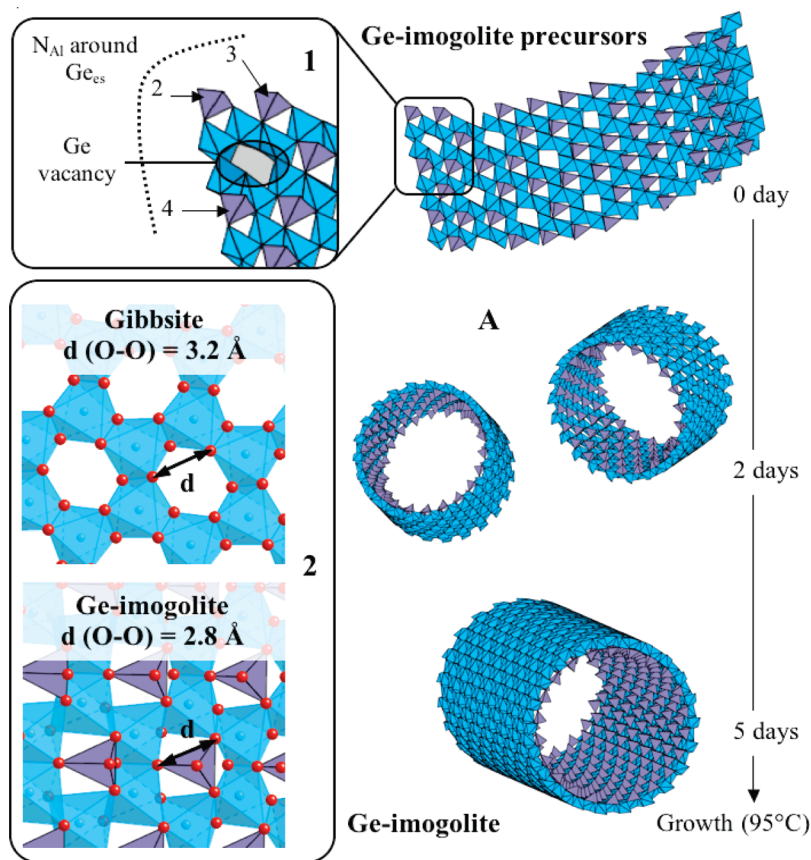


Figure 7. Proposed growth mechanisms of Ge-imogolite nanotubes. (Light blue symbols represent Al octahedra and purple-gray symbols represent Ge tetrahedra, whereas red spheres represent O atoms.)

and NMR, is characteristic of the final structure of Ge-imogolite, i.e., Al hydrolyzed and polymerized into a gibbsite layer configuration and Ge tetrahedra are linked to the gibbsite layer by 6 Al octahedra. At a larger scale, the first signs of nanotube formation are visible from 1 day of aging already, as evidenced by a modest onset of oscillations on the SAXS signal. The nanotube structure has clearly been observed for two and five days by SAXS. The two products exhibit a quasi-constant diameter. The difference between the two samples is an increase of the scattered intensity at low q . This increase without any shift of the oscillations is the signature of a growth in length of the nanotubes with a constant average diameter.

Between 2 and 5 days, the nanotubes grow from a suspension of nanotube sections and in the presence of a constant monomer fraction. This leads to the hypothesis that the final nanotubes are obtained from the assembly of already-formed shorter nanotubes or nanotube sections, rather than by the condensation of monomers on the nanotube edges. However, tube growth as a result of Ostwald ripening could lead to similar observations, in terms of dissolved monomer concentration and scattering volume fraction, and, therefore, may also occur.

Previous findings clearly demonstrated the tubular structure of the final product obtained under the present experimental conditions.¹⁶ This is confirmed by the

intensity oscillation at $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ and $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$, which is close to the theoretical values for a cylinder, i.e., 0.15 \AA^{-1} and 0.34 \AA^{-1} . The small discrepancy could be due to the defects in the semilocal structure that could arise during edge–edge assembly of tilelike nanotube sections. This will be further investigated in future work.

Conclusion

The growth mechanisms of Ge-imogolite have been investigated at the molecular and semilocal scales. The volume fraction of solids formed initially remains constant during the formation of the nanotubes: only the spatial organization of this solid phase evolves during the five days of reaction. A model structure for the precursors at $t = 0$ days consists of fragments of nanotubes of ~ 5 nm, with Ge vacancies and half the curvature of the final nanotube. The coordination environments of Al and Ge within the precursors show marked similarities with the final product. The final tubular structure is thought to be the result of an edge–edge assembly of shorter nanotube sections.

Acknowledgment. The authors would like to thank the iCEINT (international Center for the Environmental Implications of Nanotechnology) for providing and funding the collaborative framework concerning imogolite research.

Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an experimental and modeling approach.

Perrine Maillet¹, Clément Levard^{2,3}, Olivier Spalla^{1,3}, Armand Masion^{2,3}, Jérôme Rose^{2,3}, Antoine Thill^{1,3*}.

¹ CEA, IRAMIS, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire 91191 Gif-sur-Yvette, France;

² CEREGE, UMR 6635 CNRS/Aix Marseille Université, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France.

³ International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology *iCEINT* <http://www.i-ceint.org>, France

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXX 200X

First published on the web Xth XXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

Atomic Force Microscopy (AFM) and in situ Small Angle X-ray Scattering (SAXS) were used to investigate the evolution of the Aluminogermanate Imogolite-like nanotubes concentration and morphology during their synthesis. In particular, *in situ* SAXS allowed quantifying the transformation of protoimogolite into nanotubes. The size distribution of the final nanotubes was also assessed after growth by AFM. A particular attention was focused on the determination of the single and double walled nanotube length distributions. We observed that the two nanotubes types do not grow with the same kinetic and that their final length distribution was different. A model of protoimogolites oriented aggregation was constructed to account for the experimental growth kinetic and the length distribution differences.

I-Introduction

Imogolite nanotubes are the subject of many developments due to their optical properties (Gabriel et al., 2003), or as building blocks for hybrid materials (Kim et al., 2001, Jiravanichanun et al. 2008, Yamamoto et al. 2005, Yamamoto et al. 2007; Inoue et al., 2006), as catalyst (Imamura et al. 1996; Oookawa et al., 2008) or gas storage material (Ohashi et al., 2004). More recently, it has even been suggested that imogolite and imogolite-like materials could be a perfect shielding material component for nanocable (Kuc et al. 2010).

Imogolite was first observed in volcanic soils and has been widely characterized using a multi-scale approach (X-Ray Diffraction (XRD), solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Infra-red spectroscopy (IR) and Transmission Electron Microscopy (TEM) (Wada et al., 1969; Cradwick et al., 1972; Barron et al., 1982)). The structure consists in single-walled aluminosilicate nanotubes ((OH)₃Al₂O₃SiOH) with a 2 nm external diameter and up to micron in length. The local structure proposed by Cradwick et al. consists in a Gibbsite sheet curved by the adsorption of orthosilicate tetrahedral into the vacancies of the aluminum dioctahedral layer. This structure is commonly accepted and used in all theoretical studies about Imogolite or Imogolite-like materials.

In parallel, synthesis protocols to produce Imogolite were quickly developed. Farmer et al. (Farmer et al., 1977) have

obtained synthetic Imogolite using low concentrations of AlCl₃ and SiO₂ monomers as starting materials (millimolar concentrations of the reagents). Recently, it has been shown that higher concentration are achievable but at the expense of a much slower formation kinetic (Levard et al., 2009). The difficulty to obtain large amount of Imogolite with a short reaction time probably hinders their industrial development and also prevents the use of many *in situ* methods to study their growth mechanism. However, it has been discovered that aluminogermanate Imogolite analogues can be obtained in large amount (initial decimolar concentrations of the reagents) (Levard et al. 2008) with a formation kinetic comparable to the aluminosilicate Imogolite obtained from low millimolar concentrations of the reagents. At 95°C, 5 days were necessary to grow the aluminogermanates nanotubes from a suspension of protoimogolite (Levard et al. 2008). A main advantage of this new protocol is the possibility to use in-situ techniques for the structural and growth mechanisms characterization of the imogolite requiring relatively high concentration and electronic contrast such as SAXS.

On the basis of X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS), NMR, TEM, XRD and Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) results, several research groups proposed that enclosure of protoimogolite, a presumed roof tile shaped particle (Levard et al. 2010), takes place in the early stage of the reaction and serves as nuclei for the post-growth of imogolite nanotubes.

However, the formation mechanism of the Imogolite is still a subject of debate. Recently, by combining TEM observations and dynamic light scattering (DLS) analysis, Nair et al. reported that the average length of imogolite nanotubes remained unchanged at the later stage of the synthesis and proposed that the growth of imogolite nanotubes may be a thermodynamically driven self-assembly process.

Mukherjee et al. proposed a two steps model to explain the kinetic of formation of the Imogolite nanotubes and consider a self assembly process from an amorphous protoimogolite phase to a final tube length (Mukherjee et al., 2005, Mukherjee et al., 2007).

However, Yang et al. were able to follow the growth of Al-Si imogolite using TEM characterizations (Yang et al., 2007 and 2008). They observed an increase of both the nanotubes number and length. Additionally, the growth is demonstrated to continue when seeds of previously formed nanotubes are introduced in the Imogolite precursor solution. This seeded growth was already used in the past to optimize the synthesis of Imogolite (Ackermann et al., 1993). This strongly reinforces the idea that the growth kinetic of the nanotubes is based on a kinetic controlled growth.

Regarding the mesostructure, Maillet et al., (Maillet et al., 2010) showed for the first time that these aluminogermanate imogolite analogues exist as single or double-walled nanotubes depending on the synthesis conditions. When the concentration is lower than 0.25M, only DW nanotubes are obtained while when the concentration is high (1M) only SW are formed. The structure and growth mechanisms of imogolite-type structure are still largely miss-understood.

In the present work, we aimed at investigating the kinetic of transformation of the protoimogolite suspension into single or double-walled nanotubes. Therefore, we have measured *in situ* the growth of Al-Ge imogolite-like nanotubes at several concentrations using SAXS. In addition, the final nanotubes length distribution was assessed from AFM measurements. We have developed a kinetic model in order to explain the growth of single and double-walled nanotubes from a reservoir of roof tile shaped protoimogolite. Using this model, nanotubes concentrations and length distributions can be predicted as a function of the reaction time. The predictions of the model were compared to the experimental observations and used to discuss the validity of the growth scenario.

II-Experimental

Synthesis of the aluminogermanate nanotubes

Tetraethoxygermanium is added to an aluminum perchlorate solution with an Al/Ge ratio set to 2. The initial aluminium perchlorate concentrations are $C=0.25, 0.5$ or 1 mol.L^{-1} . The mixture is then slowly hydrolyzed by addition of a NaOH solution (same concentration than the aluminum perchlorate concentration) to reach a hydrolysis ratio ($[\text{OH}]/[\text{Al}]$) of 2. The obtained solution is stirred over night and introduced into

a thermostated reactor at 90°C which defines the time $t=0$ in all the following kinetics studies.

After 80 to 120 hours of reaction (depending on the initial concentration), each sample is dialyzed against ultrapure water, using a 8-10 kdaltons membrane in order to withdraw residual salts and excess alcohol.

Structural characterization

SAXS. In order to achieve the *in situ* Small Angle X-ray Scattering measurement in the course of the synthesis, the solution is continuously pumped threw an X-ray capillary using a peristaltic pump in a close loop. The experimental set up for Small Angle X-ray Scattering experiments includes a rotating anode and collimating optics providing a monochromatic beam ($\lambda=0.1548 \text{ nm}$) of $2 \times 2 \text{ mm}^2$ at the sample position with a total incident flux of 8.10^7 photons/s . The transmitted flux is measured by an ionization chamber after the sample. A gas detector (20cm in diameter) is placed after the 300 mm diameter output window of the vacuum chamber at a distance of 1200 mm from the sample. The direct beam hits an opaque lead beam-stop in a position as asymmetric as possible in order to increase the range of scattering vectors. In this configuration, a ratio $q_{\text{max}}/q_{\text{min}}$ of 34 is reached with $q_{\text{max}}=0.5 \text{ \AA}^{-1}$ and $q_{\text{min}}=0.015 \text{ \AA}^{-1}$. The scattering vector q is defined as $q=k_d-k_i$ (the wave vectors of the incident and scattered beams) and has a modulus of $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$ where λ is the incident wavelength and 2θ is the scattering angle. The counting time is 1800 s and the signal is corrected for background. Standard procedures are applied to obtain the scattered intensity in cm^{-1} as a function of scattering vector q .

AFM. The final tube lengths obtained for the different initial concentrations is measured using Atomic Force Microscopy (AFM, Digital Instruments, Nanoscope V). AFM characterization is employed in tapping mode for imaging nanotubes adsorbed on mica sheets. To obtain a spontaneous deposition directly from a solution, a mica sheet is cleaved (yielding a smooth negatively charged surface) and then dipped into a diluted solution of nanotubes at a concentration of about 1g per liter during five minutes. Positively charged nanotubes diffuse towards the mica surface and irreversibly adsorb. Then three cleanings in ultrapure water are performed to eliminate unadsorbed nanotubes and the mica sheet is dried first at room temperature under laminar flow, and then at 60°C over night before AFM measurements.

Imogolite structural models

AlGe imogolite-like structures with a single or double-walled morphology have been numerically generated according to the Cradwick et al. structure following several geometrical constraints (Cradwick, et al., 1972). The diameter of the tubes depends on the number N of Ge atoms in the circumference in a unique manner. This relation between the quantity of Ge atoms in the circumference (N) and the radius of the germanium layer (r) in the tube is:

$$r = \frac{h\sqrt{1/3}}{2\sin\frac{\pi}{N}} \quad [1]$$

where h is the repetition distance of imogolite along the c -axis and fixed at 8.5 Å to reproduce crystallographic data.

Once N was determined the others atoms were placed in order to satisfy the Al-O, Ge-O and Al-Ge distances determined by EXAFS measurements (Levard et al. 2010).

Two options can be used to calculate the scattered intensity $I_m(q)$ of a nanotube atomic model, in cm^2 units. First of all, the scattering intensity can be obtained using the Debye formula (eq 2), where r_{ij} is the distance between the i^{th} (of valence Z_i) and j^{th} atoms, and f_i and f_j are the atomic scattering factors of the i^{th} and j^{th} atoms. At low scattering vector, f_i and f_j are approximated to be the average excess electron number of the atoms:

$$I_m(q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad [2]$$

with r_e being the Thomson scattering length (0.284×10^{-12} cm), ρ_s the average solvent electronic density ($0.33 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ for water) and v_i any small volume such as $Z_i = \rho_i v_i$.

$$f_i = r_e(\rho_i - \rho_s)v_i \quad [3]$$

Another option consists in calculating the intensity of a tube with different scattering layers. These layers are obtained by spreading homogeneously the electrons of the atoms in concentric layers. The width of one layer of atoms corresponds to the distance between the two midplans imposed by the two neighboring layers of atoms. Both options have been used for our calculations and give the same results.

Finally, the absolute scattering intensity (cm^{-1}) is obtained by multiplying $I_m(q)$ in cm^2 with the concentration of nanoparticles in cm^{-3} and can be compared with experimental scattered intensities.

III-Results and discussion

As shown in our previous work (Maillet et al 2010), SW or DW nanotubes can be obtained depending on the concentration of the initial reactants. For initial concentration of 0.25M, only DW nanotubes are obtained. On the other side, when the concentration is higher (0.5M or 1M) only SW are obtained. One objective of this article is to understand the difference between SW and DW growth mechanism. Accordingly, *in situ* SAXS measurements during the growth of the nanotubes have been performed with initial Al concentrations of 0.25, 0.5 and 1M. The scattered intensities as a function of synthesis time obtained for the synthesis of aluminogermanate nanotubes with initial Al concentrations of 0.25M, 0.5M and 1M are shown in the figure 1. The initial scattering curve shows a smooth increase of the scattered intensity at the small angles without any oscillations. This is consistent with previous observations and structural description of roof tile shaped protoimogolite (Levard et al.

2010).

As the time increases, this smooth curve is slowly transformed into an oscillating one. These oscillations are the signature of the monodisperse nanotubes resulting from the protoimogolites transformation. The final synthesis time is defined when SAXS curves do not evolve anymore. It corresponds to 65h, 80h and 95h for the 0.25M, 0.5M and 1M synthesis respectively.

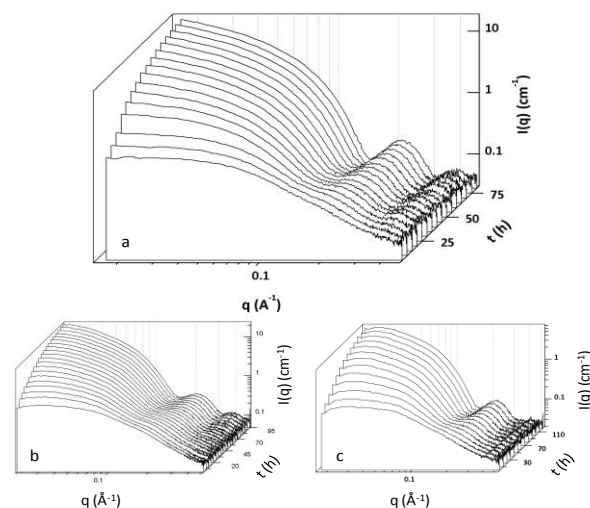


Figure 1: Evolutions of the SAXS pattern with time for an Al initial concentration of a) 0.5M, b) 0.25M and c) 1M.

Using the “invariant theorem” (Porod, 1982), the total volume of scattering objects can be determined from these scattering curves without a precise quantification of their shape. This theorem poses that the $I(q)q^2$ integral is proportional to the volume fraction and to the scattering length density contrast of scattering objects. This quantity Q is called “invariant” since it does not depend on the precise repartition of the scatterers within the sample.

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \phi(1-\phi)\Delta\rho^2 \quad [4]$$

in which ϕ is the volume fraction of scattering objects and $\Delta\rho$ is their scattering length density contrast. The experimental scattered intensity is normalized after subtraction of the empty sample cell and then systematically used to compute the evolution of the experimental value of Q as a function of the reaction time, as shown on figure 2. Despite the q dependence of the scattered intensity, the value of the experimental invariant is remarkably stable along the reaction time meaning that $\phi(1-\phi)\Delta\rho^2$ is constant during the synthesis. As protoimogolite and final tubes have a similar atomic structure, their scattering length density will not be significantly different. Therefore, the stability of Q implies that the volume fraction of scattering objects does not evolve during the nanotube growth. In other words, the whole solid content of the sample has been formed during the initial hydrolysis stage without any evolution during the heating step.

The intensity scattered by one nanotube at $q=0$, I_0 , is

proportional to the square of its length. Therefore, the intensity scattered by a family of N tubes at $q=0$ is:

$$I_{q \rightarrow 0} \propto N \int f(L) L^2 dL \quad [5]$$

Where $f(L)$ is the distribution of nanotube length. The above equation shows that the intensity at $q=0$ is sensitive to any change in the average length of the nanotubes. The evolution of I_0 as a function of time is plotted on figure 2.

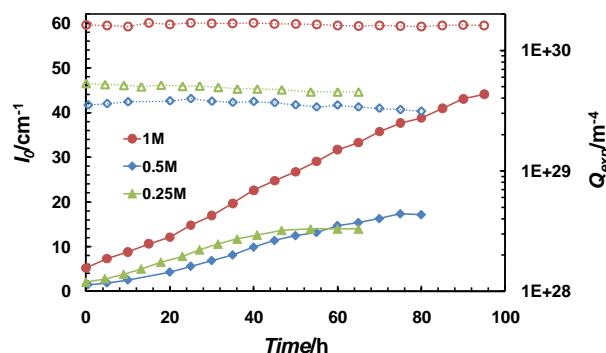


Figure 2: The empty symbols represent (right axis) the evolution with time of the “invariant” Q for the three different conditions. The filled symbols represent (left axis) the evolution of the intensity I_0 at $q=0$.

A second conclusion of the SAXS experiment clearly shown in figure 2 is that while the total scattering volume remains constant, the average tube length is clearly increasing over time for the 3 concentrations.

In situ SAXS is able to measure an increase of the average size with time. However, it is less sensitive to the shape of the nanotubes length distribution. A more direct measure of the size distribution can be obtained using AFM images.

Figure 3a shows a typical AFM picture obtained for the nanotubes synthesized with an initial aluminum concentration of 0.5M adsorbed on a mica surface after 100 hours of growth.

The nanotubes are lying flat on the mica surface and their length can be measured as the flat part of the cross section along the longitudinal direction. Due to the convolution with the tip shape, a minimum tube length of 10nm is necessary to differentiate a tube from another form. In the other direction, the convolution with the tip is such that only the diameter can be measured with no bias. The inset shows longitudinal and vertical sections obtained from the AFM height scan of the nanotube.

To make the analysis more readable a simple way of representing nanorod or nanotube distribution was introduced recently (Hubert et al 2010). It consists in plotting one point per tube in an L and D distribution. Figure 3b presents the representation of the nanotubes length and diameter distribution observed for the different synthesis conditions.

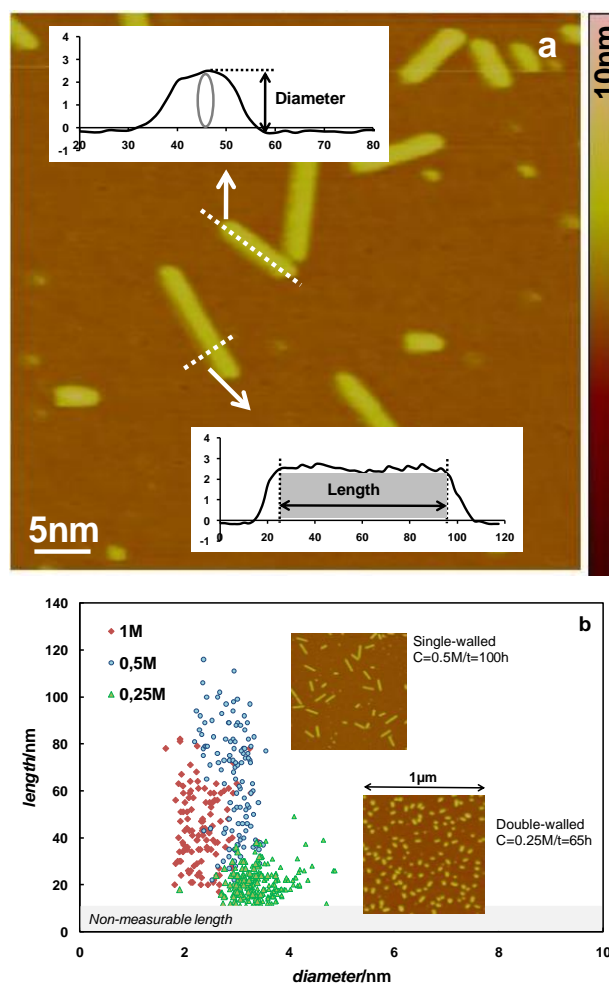


Figure 3: a) Typical AFM images of 0.5M SW nanotubes adsorbed on mica from a diluted solution after 100h of growth. b) Clouds of size distribution in a (L,D) representation. Each point represents a nanotube whose dimension were measured by AFM at the end of the growth.

In the 2D representation (figure 3b) the clouds present two principal directions parallel to the coordinate axis. This shows that the two non-correlated directions of the distribution are the length and the diameter. This is not always the case as shown by Hubert (Hubert 2010) and the present non-correlation means that the longer tubes do not exhibit a bigger diameter than the smaller ones. This essentially comes from the facts that they are all made by some selected values of the elementary rings (N value with a low fluctuations). A second conclusion seen in figure 3 is that the three length distributions are much broader than diameter distributions. More precisely, two different nanotubes distributions exist: on one hand (0.25M), the nanotubes have an average diameter of 3 ± 0.5 nm and a length of 20 ± 15 nm. On the other hand (0.5M and 1M), the tube diameter is a bit smaller (2.5 ± 0.5 nm) with an average length significantly higher (50nm) and a broader distribution (30nm).

It has been previously shown that 0.25M nanotubes are double-walled and that 0.5M nanotubes are single-walled (Maillet, et al., 2010). As the distributions are much wider in

length, it is effective to explore the differences between SW and DW only on these bases. Thus, the 1D length distributions were calculated by averaging the number distribution of figure 3b over the length of the nanotubes. These 1D nanotube length distributions are plotted on figure 4.

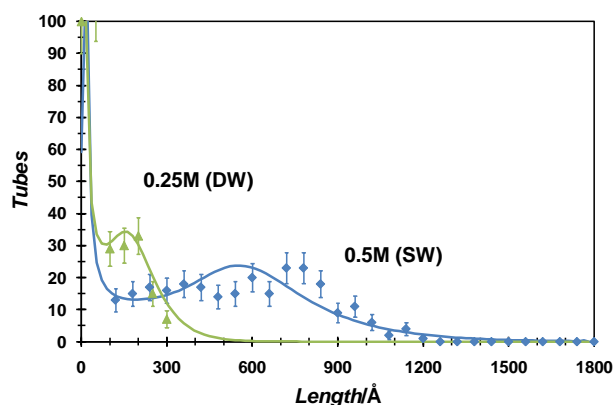


Figure 4: Final tubes length distribution measured by AFM (dots) and calculated (continuous lines (see discussion)) for the two initial Al concentrations 0.25M and 0.5M.

The experiments reported yield to two main conclusions regarding the formation of nanotubes. Firstly, SAXS shows that the initial solution of protoimogolites already contains the whole solid material observed at the final stage. The synthesis can therefore be seen as a topological transformation at constant volume fraction. Secondly, AFM performed on the final products, show that the length distribution is uncorrelated with the diameter distribution and vary upon the type of nanotubes (SW or DW).

A refined analysis of these conclusions deserves to be addressed. From a chemical point of view, the generation of nanotubes can proceed from two main paths. A first scenario would be an Ostwald ripening process implying the dissolution of the protoimogolite and a reprecipitation into nanotubes. This imposes that the two materials present a different solubility, protoimogolite being the most stable phase at low temperature (hydrolysis stage) and imogolite the stable one at 90°C (growth stage). A second option implies a gradual transformation of the protoimogolites into nanotubes and a subsequent growth of the nanotubes. In this scenario solubility is not driving the reaction. A model is therefore constructed to discriminate between these two options. An output of the model is the final length distribution of nanotubes. This allows a direct confrontation with the SAXS signal and with the final size distribution determined by AFM.

Whatever the scenario, the transformation occurs at constant solid volume fraction (Q constant). This implies that the solubility of the two phases is low compared to the solid fraction. Hence at any time the solution is made of mixture of the initial protoimogolites and nanotubes whose size distribution and number density is evolving with time. A first stage of the analysis (independent of the kinetic model) is thus

to ascertain the remaining fraction of protoimogolites over time. As shown in the next subsection, this value can be extracted directly from the SAXS signal in the middle q range where the protoimogolites form factor does not present oscillations contrary to the nanotubes. A second stage consists in building a kinetic model to identify which of the 2 scenario is likely to explain imogolite-type nanotube growth.

Fraction of remaining protoimogolite

To extract the protoimogolite fraction, a fit of the experimental data at each time of the growth is done calculating the scattering intensity of a mixture of protoimogolite and tubes of a unique average length. An example of this linear combination is shown in figure 5 for $C=0.5M$.

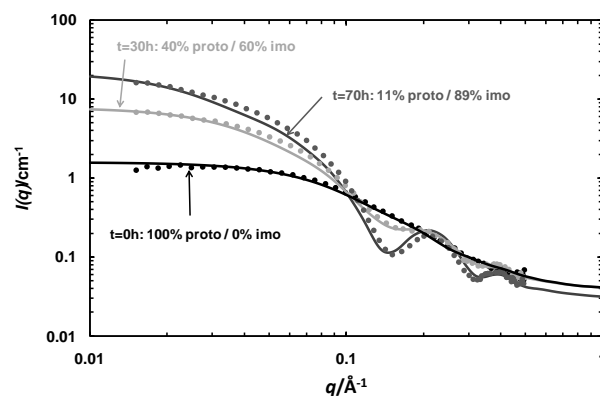


Figure 5: Example of the fit of experimental data calculating the scattering intensity of a mixture of protoimogolite and tubes of a unique adjustable average length for $C=0.5M$. Fit is done here at three different growth times (0h, 30h and 70h) and resulting proportions in number of protoimogolites (proto) and tubes (imo) are given for each growth time.

Contrary to protoimogolite which presents a monotonic intensity decrease in the q range $[0.06\text{Å}^{-1}; 0.5\text{Å}^{-1}]$, the scattering of a fully formed nanotube shows oscillations with a minimum at $q=0.15\text{Å}^{-1}$. Furthermore, once the length of the tube is above a few times its radius ($L/R=4$ for DW tubes), the amplitude of the oscillation is totally independent of the length. The relative fraction of precursors and tubes is obtained from this fit. The fitting process reveals a decrease with time of the protoimogolites number fraction $C_{pi}(t)$ which is correctly described by a second order polynomial function $C_{pi}(t) = k_2t^2 + k_1t + C_{pi}(0)$ [6].

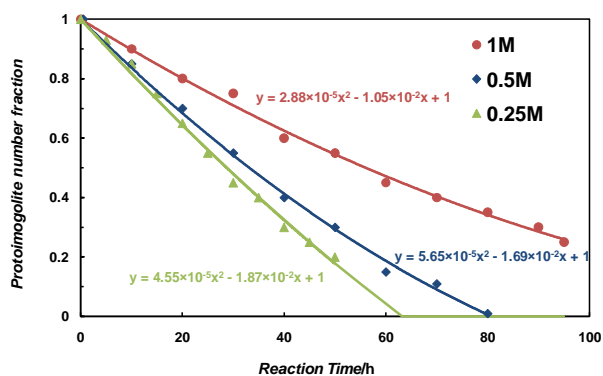


Figure 6: Values of the $C_{pi}(t)$ as a function of the reaction time

Kinetic growth model

A second stage of the refined analysis is the generation of the length distribution using a kinetic model. One of the testing outcomes of the model is the fitting of the scattering intensities with time.

The protoimogolite is formed at the very beginning of the reaction after the hydrolysis stage. However, this first stage is not considered in the present model and protoimogolites are defined as the initial species present in the solution.

The structure of protoimogolite in the case of AlGe imogolite has been recently proposed by Levard et al (2010). They have showed that they consist in fragments of nanotubes up to 5 nm in size. The growth kinetic of this protoimogolites into imogolite nanotubes at ambient temperature is very slow. The process really starts with the increase of the solution temperature.

The growth from protoimogolite to fully formed AlGe imogolite-like nanotubes is modeled using a two step process. The first considered mechanism is the transformation of protoimogolites into tube pieces (thereafter noted T_1) at a rate defined by the experimentally determined decrease of C_{pi} (Figure 6). The total mass of newly formed T_1 pieces is given by the mass of disappeared protoimogolites.

The second considered mechanism concerns the growth of T_1 tubes through oriented aggregation. Indeed, these nanotube pieces T_1 then experience a tip-tip, potentially reaction limited, growth process. The initial tube piece T_1 (concentration C_1) can form, after collision with another T_1 , a T_2 nanotube (concentration C_2) having twice the mass of initial T_1 nanotube. This T_2 corresponds to the 'dimers' as detailed for instance in a recent study in the context of the oriented aggregation model (Burrows et al., 2010). Then the T_2 nanotubes can grow upon collision with remaining T_1 or with recently formed T_2 etc. It is possible to quantify this growth process by writing the mass balance equation. The concentration C_i of the T_i nanotubes is obtained as a function of time by solving the coupled differential equations of the mass balance equations:

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \sum_{i,j/i+j=k} \alpha\beta_{ij}C_i(t)C_j(t) - \sum_i \alpha\beta_{ik}C_i(t)C_k(t) \quad [7]$$

Whatever the case studied, all the kinetic is controlled by β_{ij} kernels representing the collision frequencies between tubes and α being the probability of an efficient collision.

The relative importance of tube-tube collisions (T_i - T_j with i and $j > 1$) compared to the T_1 -tube collisions (T_1 - T_i with $i > 1$) in the growth mechanism of the Imogolite-like nanotubes can be explored by artificially forbidding the tube-tube collisions. Indeed, if $\beta_{ij}=0 \forall i,j \neq 1$ then only T_1 nanotubes can contribute to the nanotube growth. This particular case mimics a "dissolution process". Indeed, the disappearance of the initial protoimogolite tiles can be seen as a first step of dissolution and the adhesion of the T_1 units to the end of a tube as the secondary reprecipitation elementary step. In this "dissolution" case, the equation [7] can be simplified to [7b]:

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \alpha\beta_{1,k-1}C_1(t)C_{k-1}(t) - \alpha\beta_{1k}C_1(t)C_k(t) \quad [7b]$$

The second case for which $\beta_{ij} \neq 0 \forall i,j$ will be considered as the tip-tip collision process, which corresponds to oriented aggregation.

Classical expressions exist to calculate the Brownian collision frequencies between spheres. The Brownian collision frequency between spheres of radius r_i and r_j is given by:

$$\beta_{ij} = \frac{2kT}{3\nu} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) (r_i + r_j) \quad [8]$$

However, this expression is not suited for nanotubes. A geometrical modification of the β_{ij} kernels consists in considering that the collision will be efficient only if the tips of the two tubes are aligned. The β_{ij} kernels are thus to be multiplied by the alignment probability between the two nanotubes. In absence of orientational correlation between tubes this probability is the surface ratio of the tip surface on the excluded sphere surface. This correction term is then given by:

$$P_t = \frac{2\pi a^2}{4\pi(l/2)^2} = \frac{2a^2}{l^2} \quad [9]$$

with a the radius and l the length of the nanotubes. Combining equation 8 (with r_i and r_j replaced by $l_i/2$ and $l_j/2$) and 9 gives a new expression for the tip-tip tube collision kernel β_{ij}^t :

$$\begin{aligned} \beta_{ij}^t &= \frac{2a^2}{l_i^2} \frac{2a^2}{l_j^2} \frac{2kT}{3\nu} \left(\frac{2}{l_i} - \frac{2}{l_j} \right) \left(\frac{l_i}{2} - \frac{l_j}{2} \right) \\ &= \frac{8kTa^4}{3\nu} \frac{(l_i + l_j)^2}{l_i^3 l_j^3} \end{aligned} \quad [10]$$

This pure geometrical modification leads to $\beta_{ij} \sim L^{-4}$. This very simple approach neglect several important phenomena. First, the anisotropic diffusion is not taken into account in this geometrical approximation and may lead to an overestimated decrease rate of the kernels.

More importantly, the potential organization of the nanotubes is not considered. Indeed, they are highly anisotropic and, steric hindrance or electrostatic interaction could induce a correlation between the nanotubes which is not considered in the simple equation 10.

Average tube-tube distance has been calculated as being the cubic root of the available volume per tube (V_{tube}):

$$D_{\text{tube-tube}} = \sqrt[3]{V_{\text{tube}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{C_{\text{tubes}}}} \quad [11]$$

with C_{tubes} the tube concentration (in number/L) in solution.

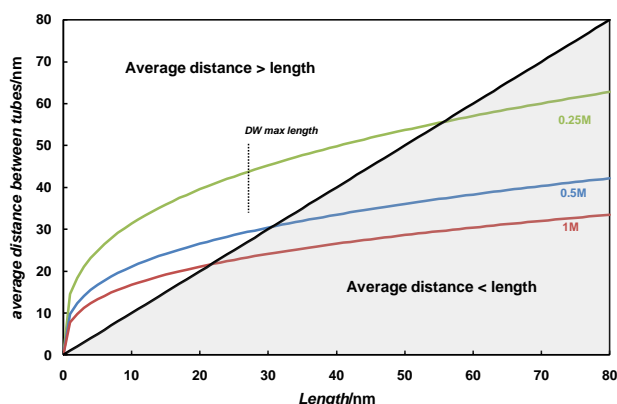


Figure 7: Average distance between the tubes calculated as a function of length and concentration.

In the low concentrated case (0.25M, DW), the average calculated distance between two tubes is always longer than the maximum tube length (about 40 nm) (Figure 7). The tubes are sufficiently far one to another to neglect interactions between them. However, in the more concentrated cases (0.5M or 1M, SW), the tube length can be longer than the average calculated distance between two tubes (i.e. for tube length over 30 nm and 22 nm for 0.5M and 1M respectively). Consequently, interactions between tubes can impact significantly the growth kinetic. These interactions are not considered in our present model and may lead to an overestimated collision rates in the latter stage of the growth. Based on the study of linear polymerization kinetic, Gupta et al. (2001) proposed a kernel dependency of $\beta_{ij} \sim L^{-3\epsilon+\delta}$ in which the exponents ϵ and δ were adjusted to $\epsilon=0.8$ and $\delta=1.1$ in order to reproduce the experimental size distribution of the polymers. This leads to $\beta_{ij} \sim L^{-3.5}$ which is less than a -4 exponent we get from the simple geometrical approximation. Similarly to Gupta et al. work, (2001) we have modified the too simple geometrical model by introducing an exponent.

The kernels are thus computed using:

$$\beta_{ij}^t = \frac{8kTa^{4-\delta}}{3\nu} \frac{(l_i + l_j)^2}{l_i^{3-\delta/2} \times l_j^{3-\delta/2}} \quad [12]$$

where δ can be varied from 0 (geometrical approximation) to 4 (collision rate of spheres which diameter equals the nanotube length).

Solving the equations 7 allows obtaining the evolution of the T_i nanotubes concentration C_i and of the evolution the protoimogolite C_{pi} . Numerically, the nanotubes length is divided into 200 discrete sizes. The mass of the longest tube is therefore two hundred times the length of nanotube T_1 . The coupled differential equations are resolved using Runge-Kutta method.

If we consider the transformation rate from protoimogolite into nanotube T_1 extracted from the experimental data, the growth kinetic is then controlled only by the correction factor for anisotropic collision kernels δ and the efficient collision probability α . Fitting of the length distribution obtained by AFM at the final reaction time for the initial concentration of 0.5M shows that different (α, δ) couples can lead to the same nanotube average length but with different distribution shape. Indeed, α just slows down the growth kinetic by affecting all collisions in a same way, whereas δ introduces different functionality in β with respect to the tube length. Thus δ affects both the growth speed and the shape of the distribution. The experimental AFM length distribution presents three main characteristics which are reproduced by the kinetic model using the couple ($\delta=2$ and $\alpha=5 \times 10^{-7}$): (i) the predicted average length (59nm), (ii) the width of the distribution (iii) and the residual presence of small units. The latter characteristic is remarkable since it allows discriminating between the tip-tip collision growth process and the dissolution-reprecipitation process. Indeed, different tries to reproduce the distribution with the dissolution model are shown in Figure 9 yielding theoretical distribution with the same 59 nm average length. Much higher collision efficiency is required to produce the same final average length. This is mandatory to compensate the zero probability of sticking two growing rods. In this case, two marked differences are noticeable with the experimental distribution: there are no small units left and the distribution is not symmetric. The absence of small units is a strong argument against the dissolution process. The dissymmetric shape is a less decisive argument comparing with the symmetric experimental distribution.

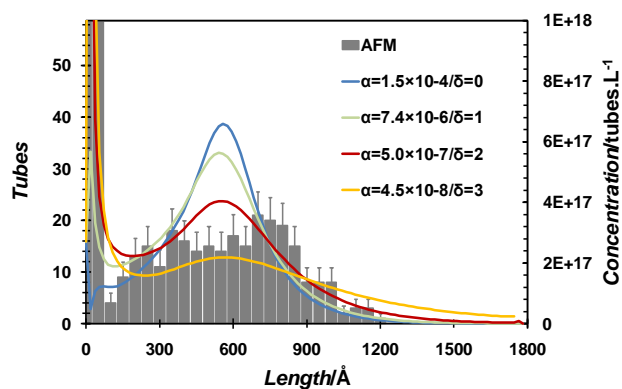


Figure 8: Fit of the length distribution ($C=0.5M$) for 4 different (α, δ) couples: $(1.5 \cdot 10^{-4}; 0)$; $(7.4 \cdot 10^{-6}; 1)$; $(5 \cdot 10^{-7}; 2)$ and $(4.5 \cdot 10^{-8}; 3)$. For every δ value, the α value is adjusted in order to obtain the same average length as the experimental one: 59nm.

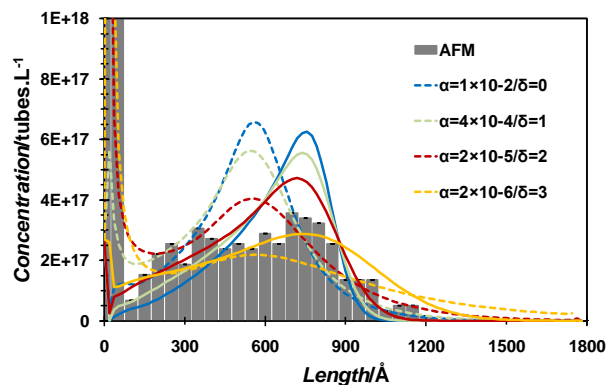


Figure 9: Final single-walled length distribution ($C=0.5M$) considering a dissolution mechanism for 4 different (α, δ) couples: $(10^{-2}; 0)$; $(4 \cdot 10^{-4}; 1)$; $(2 \cdot 10^{-5}; 2)$ and $(2 \cdot 10^{-6}; 3)$. Dotted lines are used for calculations from tip-tip collisions hypothesis and straight lines are used for the dissolution hypothesis.

In the case of DW ($C=0.25M$), it is also possible to find (α, δ) couples that give the same average length after 65h of growth (21nm) as shown in figure 10.

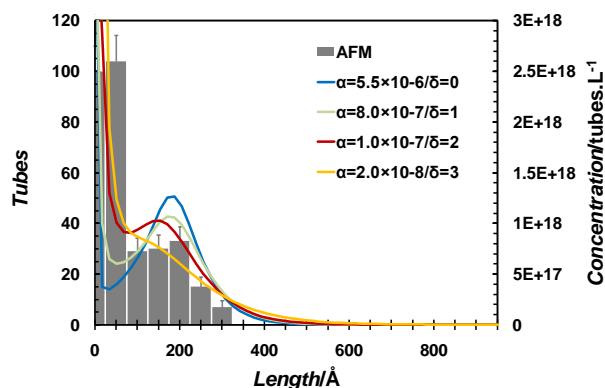


Figure 10: Fit of the double-walled nanotube (0.25M) length distribution for 4 different (α, δ) couples: $(5.5 \cdot 10^{-6}; 0)$; $(8.0 \cdot 10^{-7}; 1)$; $(1.0 \cdot 10^{-7}; 2)$ and $(2.0 \cdot 10^{-8}; 3)$. For each δ value, the α value is adjusted in order to obtain the same average length as the experimental one: 21nm.

For DW nanotubes, the best agreement is obtained using $\delta=2$ and $\alpha=1 \times 10^{-7}$. The fact that the same δ values best describes both SW and DW growth kinetic shows that the collision frequencies between tubes can be correctly described by the same kernels without much influence of the detailed internal structure. However, the collision efficiencies α are significantly different. DW nanotubes have a five times smaller α value compared to SW nanotubes. It is consistent with the fact that the creation of covalent bindings between Imogolite nanotubes is more difficult when double wall nanotubes are involved. This could explain in part why the DW nanotubes are smaller than the SW nanotubes.

These (α, δ) parameters are used to compute the size distributions over time. From the size distributions, the scattering curves for the different initial Al concentrations (0.25, 0.5 and 1M) can be calculated. The intensity at $q=0.03$ which is proportional to the second moment of the length distribution is plotted in figure 11:

$$I_{q \rightarrow 0} = \int n R^4 L^2 f(L) \quad [13]$$

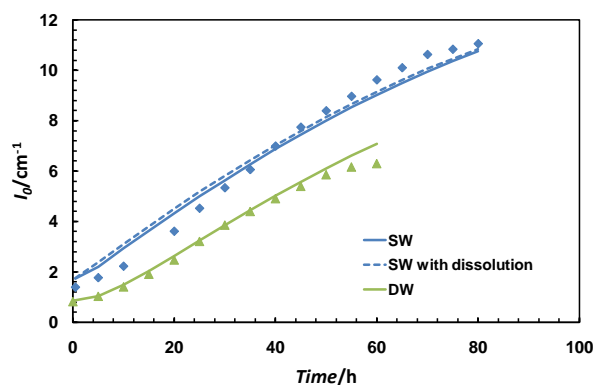


Figure 11: Experimental scattered intensities at $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ for 0.25M (green) and 0.5M (blue) compared with the calculated ones.

The intensity increase at q close to zero over time is correctly reproduced for the SW and DW. The calculation for the dissolution case is also shown for SW (0.5M). It is very close to the tip-tip collision growth model calculation. Indeed, as SAXS is averaging the intensity of all the nanotubes, it is very sensitive to the width of the length distribution but far less to its exact shape. Thus the measure of the distribution by AFM (or other microscopy) remains a very important tool to differentiate the two types of growth.

The use of constant values for α and δ is clearly questionable. We observe for the SW nanotube a growth kinetic with higher rates at short reaction times and a significant decrease of the growth rates at large times. This is partly explained by the

decrease of the protoimogolite concentration that feeds the growth of all tubes. But the model is not able to reproduce the precise shape of the growth curve and will overestimate the long term growth of the imogolite. It is very likely that the collision frequency correction that has to be applied on the kernel is too simple in this model. A collision frequency depending on the length could be for example considered to include the contribution of tubes interactions at higher length as explained before. Refinement of the model and refinement of the AFM analysis are required for further improvement of the growth mechanism description. This is the subject of our future investigations.

Conclusion

From the experimental *in situ* measurements of the Small Angle X-ray Scattering and the analysis of the size distributions using AFM, we have been able to describe the growth kinetic of single walled and double walled Al-Ge imogolite. A two step kinetic model is proposed. The first step consists in the topological transformation of roof tile shaped protoimogolite into short nanotubes pieces. The second stage consists in the reaction limited growth of these nanotubes pieces through tip-tip collisions. The shape of the nanotubes length distribution seems to be in favor of a significant contribution of tube-tube collisions in the growth process of the Imogolite. An exclusive growth due to dissolution reprecipitation of the protoimogolite phase seems to be unlikely because it would lead to significantly different shapes for the nanotubes length distributions. The single walled nanotubes are observed to be much longer after 5 days of growth at 90°C compared to the double walled nanotubes. According to this model, the formation of long double walled nanotubes is limited by two aspects. First the same quantity of protoimogolite leads to fewer nanotubes and thus fewer collisions between nanotubes per unit time. Secondly, it is five times more difficult to successfully link two double walled nanotubes upon collision compared to the single walled nanotubes. This strongly hinders the double walled nanotubes growth kinetic.

References

- 40 W. C. Ackerman, D. M. Smith, J. C. Huling, Y. W. Kim, J. K. Bailey and C. J. Brinker, *Langmuir*, 1993, **9**, 1051-1057
- P. F. Barron, M. A. Wilson, A. S. Campbell, and R. L. Frost, *Nature*, 1982, **299**, 616-618
- N. D. Burrows, V.M. Yuwono, and R. L. Penn, *Mrs Bulletin*, 2010, **35**, 133-137.
- 45 P. D. Cradwick, K. Wada, J. D. Russel, N. Yoshinaga, C. R. Masson, and V. C. Farmer, *Nature-Physical Science*, 1972, **240**, 187-188
- V. C. Farmer, A. R. Fraser, and J. M. Tait, *Journal Of The Chemical Society – Chemical Communications*, 1977, 462-463
- 50 J. C. Gabriel and P. Davidson, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 9
- J. S. Gupta, A. Agge, and D. Khakhar, *Aiche Journal*, 2001, **47**, 177-186.
- F. Hubert, F. Testard, G. Rizza, G., and O. Spalla, *Langmuir*, 2010, **26**, 6887-6891.
- S. Imamura, T. Kokubu, T. Yamashita, Y. Okamoto, K. Kajiwarra, and H. Kanai, *Journal of Catalysis*, 1996, **160**, 137-139.
- 55 N. Jiravanichanun, K. Yamamoto, A. Irie, H. Otsuka, and A. Takahara, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 885-888.
- D. S. Kim, S. J. Han, and S. Y. Kwak, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **316**, 85-91.
- 60 A. Kuc, and T. Heine, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4353.
- C. Levard, A. Masion, J. Rose, E. Doelsch, D. Borschneck, C. Dominici, and J.-Y. Bottero, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 17080-17082.
- C. Levard, J. Rose, A. Masion, E. Doelsch, D. Borschneck, L. Olivi, and J.-Y. Bottero, *Journal Of The American Chemical Society*, 2008, **130**, 5862-5863.
- 65 C. Levard, J. Rose, A. Thill, A. Masion, E. Doelsch, P. Maillet, O. Spalla, and J.-Y. Bottero, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 2466-2473.
- P. Maillet, C. Levard, E. Larquet, C. Mariet, O. Spalla, N. Menguy, J. Rose, A. Masion, and A. Thill, *Journal Of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1208-1209.
- 70 S. Mukherjee, V. A. Bartlow, and S. Nair, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 4900-4909.
- S. Mukherjee, K. Kim, and S. Nair, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 6820-6826.
- 75 F. Ohashi, S. Tomura, K. Akaku, S. Hayashi, and S. I. Wada, *Journal of Materials Science*, 2004, **39**, 1799-1801. S. I.
- M. Ookawa, Y. Takata, M. Suzuki, K. Inukai, T. Maekawa, and T. Yamaguchi, *Research on Chemical Intermediates*, 2008, **34**, 679-685.
- 80 G. Porod, in *Small-Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- K. Wada, N. Yoshinaga, *American Mineralogist*, 1969, **54**, 50-71.
- S. Wada, and K. Wada, *Clays and Clay Minerals*, 1982, **30**, 123-128.
- 85 K. Yamamoto, H. Otsuka, S. I. Wada, D. Sohn, and A. Takahara, *Polymer*, 2005, **46**, 12386-12392.
- H. X. Yang, C. Wang, and Z. Su, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 4484-4488.
- H. X. Yang, and Z. H. Su, *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**, 2301-2303.
- 90

Annexe 4: Exemple de programme pour l'ajustement des courbes de diffusion des rayons X, écrit en langage informatique Python

```
# -*- coding: cp1252 -*-

import scipy.io as SPio

import Gnuplot

import scipy.io.array_import

from scipy.optimize import leastsq

from scipy import interpolate

import numpy

import pySAXSold.LS.LSca as LS

#from scipy import special as SPspecial

g=Gnuplot.Gnuplot()

qf=LS.Qlogspace(0.005,1.0,500)


#la matrice des rayons pour les tubes de N=15 à N=29

rayon_des_imogolites=numpy.zeros([22,6])

#la matrice des densites pour les tubes de N=15 à N=29

#il y a une valeur de plus pour la densite du solvant

densite_des_imogolites=numpy.zeros([22,5])


#On initialise les rayons

rayon_des_imogolites=([[5.196,6.009,6.820,7.625,8.650,9.900],

[5.959,6.772,7.583,8.388,9.413,10.663],

[6.718,7.531,8.342,9.147,10.172,11.422],

[7.495,8.308,9.119,9.924,10.949,12.199],

[8.267,9.079,9.890,10.695,11.720,12.970],

[9.040,9.852,10.663,11.468,12.493,13.743],

[9.814,10.626,11.438,12.243,13.268,14.518],

[10.589,11.402,12.213,13.018,14.043,15.293],
```

```
[11.365,12.178,12.989,13.794,14.819,16.069],  
[12.142,12.954,13.766,14.570,15.595,16.845],  
[12.919,13.732,14.543,15.348,16.373,17.623],  
[13.697,14.509,15.320,16.125,17.150,18.400],  
[14.475,15.287,16.098,16.903,17.928,19.178],  
[15.245,16.058,16.869,17.674,18.699,19.949],  
[16.032,16.844,17.655,18.460,19.485,20.735],  
[16.811,17.623,18.434,19.239,20.264,21.514],  
[17.590,18.402,19.213,20.018,21.043,22.293],  
[18.361,19.174,19.985,20.790,21.815,23.065],  
[19.148,19.961,20.772,21.577,22.602,23.852],  
[19.928,20.741,21.552,22.357,23.382,24.632],  
[20.708,21.520,22.332,23.137,24.161,25.411],  
[21.488,22.300,23.111,23.916,24.941,26.191]])
```

```
densite_des_imogolites=([[0.592,1.669,1.236,0.907,0.684],  
[0.586,1.678,1.258,0.933,0.711],  
[0.582,1.686,1.276,0.955,0.735],  
[0.577,1.689,1.289,0.972,0.754],  
[0.574,1.693,1.301,0.988,0.771],  
[0.571,1.696,1.311,1.001,0.786],  
[0.568,1.698,1.320,1.012,0.799],  
[0.566,1.700,1.327,1.023,0.811],  
[0.564,1.701,1.333,1.032,0.822],  
[0.561,1.703,1.339,1.040,0.831],  
[0.560,1.704,1.344,1.047,0.840],  
[0.559,1.704,1.349,1.053,0.848],  
[0.557,1.705,1.353,1.059,0.855],  
[0.556,1.707,1.357,1.065,0.862],  
[0.555,1.706,1.360,1.070,0.868],
```

```
[0.554,1.707,1.363,1.074,0.873],  
[0.553,1.707,1.365,1.078,0.878],  
[0.552,1.708,1.369,1.082,0.884],  
[0.551,1.708,1.370,1.086,0.888],  
[0.551,1.708,1.372,1.089,0.892],  
[0.550,1.709,1.375,1.092,0.896],  
[0.549,1.709,1.376,1.095,0.900]]]
```

```
"""Parametres de concentration"""
```

```
N0=5.0e-3          #mol (nombre de mole dans le conteneur)
```

```
Vreact=30.         #ml (volume du conteneur)
```

```
"""Paramètres structuraux"""
```

```
D=4.25            #A (épaisseur d'un anneau)
```

```
L=198.55          #Minimisation à longueur fixe pour l'instant
```

```
DN=3              #2 DN represente l'extension de N sur laquelle on cherche la gaussienne
```

```
#####ATTENTION voir C9P109-110 pour y comprendre quelque chose!!!
```

```
def rayon(N,d_eau):
```

```
    r=numpy.zeros(13)
```

```
    r[12]=rayon_des_imogolites[N-8][-1]+d_eau
```

```
    r[7:12]=rayon_des_imogolites[N-8][1:]
```

```
    Nt=N
```

```
    while rayon_des_imogolites[N-8][1]<rayon_des_imogolites[Nt-8][5]:
```

```
        Nt=Nt-1
```

```
    Nt=Nt-5
```

```
    r[1:7]=rayon_des_imogolites[Nt-8]
```

```
    r[0]=rayon_des_imogolites[Nt-8][0]-d_eau
```

```
    return r,Nt
```

```
def densite(N,Nt,rho_eau_interne,rho_eau_intersticielle,rho_eau_externe):
```

```
    rho=numpy.zeros(14)
    rho[13]=0.334
    rho[12]=rho_eau_externe
    rho[8:12]=densite_des_imogolites[N-8][1:]
    rho[7]=rho_eau_intersticielle
    rho[2:7]=densite_des_imogolites[Nt-8]
    rho[1]=rho_eau_interne
    rho[0]=0.334
    rho=rho*1.e24*2.82e-13
    return rho
```

```
#####Définition de la fonction d'évaluation#####
```

```
def Peval1(qf,delrho1,delrhoi,delrho2,sigN1,dr1):
```

```
    print 'delrho1=',delrho1,' delrho2=',delrho2,' couche eau=',dr1,' sigN1=',sigN1
    Pfin=0.*qf
    fsum=0.
    for j in range(N1-DN,N1+DN+1):
        f=numpy.exp(-(j-N1)**2/(2.*sigN1**2))
        print j,f
        fsum=f+fsum
        Pfin=Pfin+f*Peval(qf,j,delrho1,delrhoi,delrho2,dr1)
    Pfin=Pfin/fsum
    print fsum
    return Pfin
```

```
def Peval(qf,N,delrho1,delrhoi,delrho2,dr1):
```

```
    Rcouche,Nt=rayon(N,dr1)
    rho=densite(N,Nt,delrho1,delrhoi,delrho2)
```

```
#print N,rho,Rcouche

rhos=6.02e23*N0*D/((N+Nt)*L*Vreact)

""""Pas de Convolution de la courbe theorique""""

Icon=LS.Pcylmulti(qf,Rcouche,rho,L,rhos)

return Icon

#####Les résultats#####

""""Parametres de distribution et couche d'eau""""

N1=23          #Nombre de germanium dans l'anneau (valeur centrale)
sigN0=0.5       #demi-largeur de la distribution en Ge
delrho02=0.36   #en e/A3 de la couche d eau externe
delrhoi=0.334   #en e/A3 de la couche d eau intersticielle
delrho01=0.45   #en e/A3 de la couche d eau interne
dr10=3.         #epaisseur max de la couche d eau de surface externe et interne

Ifinal=Peval1(qf,delrho01,delrhoi,delrho02,sigN0,dr10)

filenamefit=('imo_R25_DW.txt')
result=open(filenamefit,'w')

result.write('#rpoint1='+str(delrho01)+' rpoint2='+str(delrho02)+'dr1corr='+str(dr10)+'
sigN='+str(sigN0)+' L='+str(L)+' N1='+str(N1)+' r0='+str(rayon_des_imogolites[N1-15][-1])+'\n')

for i in range (len(qf)):

    result.write(str(qf[i])+' '+str(Ifinal[i])+'\n')

result.close()
```

Résumé

Les Imogolites $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$ sont des minéraux naturels découverts en 1962 dans des sols volcaniques japonais qui présentent une structure analogue à celle des nanotubes de carbone. Leur synthèse, décrite depuis 1977, permet l'obtention de tubes bien calibrés et monodisperses. La récente mise en évidence de la possibilité de synthétiser des analogues au germanium en grande quantité en a fait un matériau de choix dans le cadre de mon sujet de thèse visant à préparer des matériaux mésoporeux à base de nanoparticules anisotropes.

Lors de la caractérisation de ces imogolites par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie électronique en transmission (MET) et à force atomique (AFM), nous avons montré que ces analogues d'Imogolite sont bien des nanotubes, mais qu'ils existent sous deux formes : des tubes à paroi unique mais également des tubes à paroi double jamais observés à ce jour. La concentration importante utilisée pour cette synthèse a également permis de mieux définir l'espèce précurseur de ces nanotubes appelée proto-imogolite et mal connue jusqu'ici. Après une identification du paramètre déterminant la formation de l'une ou l'autre des structures, nous avons étudié en détail le mécanisme et la cinétique de croissance de ces imogolites. Enfin, des premiers tests sur l'organisation de ces nanotubes en forte concentration ou au sein de microgouttes permettent d'observer leur tendance à s'organiser, propriété prometteuse pour le développement futur d'applications.

Abstract

Imogolites are natural materials discovered during the sixties in Japanese volcanic soils. Their structure is analogue to carbone nanotubes. Imogolite synthesis, described since 1977, gives nanotubes whose dimensions are well defined and monodisperse. Recently, it has been shown that it is possible to synthesize analogues containing germanium in concentration conditions that are much higher than classical silicium imogolites. That's why we have chosen this material to study the preparation of mesoporous materials from the assembly of anisotropic nanoparticles.

Thanks to a SAXS and TEM characterization of these nanotubes, we have demonstrated that these analogues can present two types of tubular structures: a classical single-walled nanotube structure but also a double-walled one that had never been observed before. Moreover, the high concentration used in this synthesis has allowed us to precise the structure of the synthesis precursors called protoimogolites. We have indentified the parameter that control the type of the structure formed and then we have studied the growth mechanism of these nanotubes. Finally, the first temptatives about nanotubes organization when they are in high concentration have shown self assembly processes that are encouraging for further developments of applications.